

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Departamento de Estudios de Posgrado



**Estudio de XPS, EELS y Magnetización en
Nanofibras de CuO, puras y dopadas con Mn.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Doctorado en Ciencia de los Materiales

Presenta:

M. en C. Manuel Fidel Piñón Espitia.

DIRECTORA DE TESIS:

Dra. Martha Teresita Ochoa Lara.

Chihuahua, Chih. México. Noviembre de 2023

AGRADECIMIENTOS

Es importante mencionar que esta tesis ha sido exhaustiva debido a sus implicaciones técnicas, contar electrones y situarlos en un espacio llamado “orbital” fue sin duda una tarea apasionante. Entrar en el mundo nanométrico fue el modo más eficaz para unir de la manera más sencilla los electrones con los espectros XPS e EELS. Ha sido mi interés en esta tesis mantener la relación magnética con los estados de baja energía y la distancia entre los átomos para obtener una buena comunicación entre ellos. Con la ayuda de mi directora de tesis Dra. Martha Teresita Ochoa Lara fue posible llegar a tierra, y es por tanto justo y necesario agradecer su esmero y dedicación.

Al concluir una etapa maravillosa de mi vida quiero extender un profundo agradecimiento, a quienes hicieron posible este sueño, aquellos que junto a mí caminaron en todo momento y siempre fueron inspiración, fortaleza y apoyo (aun sin saberlo ellos). Muchas gracias a ustedes por darme mucho de ustedes.

Agradezco también al Dr. Guillermo Herrera Pérez y Dr. José Alberto Duarte Möller por su orientación y conocimientos compartidos. Por otra parte, a los técnicos: M. C. Karla Venegas Campos, M. C. Carlos Ornelas, M. C. Ernesto Guerrero, M. C. Raúl A. Ochoa, M. A. Roberto Talamantes, M. C. Pedro Piza, Dr. Gerardo Silva Vidaurri.

No puedo dejar de mencionar a los revisores de tesis: Dra. María Cristina Orozco Maldonado, Dr. Federico Sion Olive y Dr. Francisco Espinosa Magaña, por sus valiosas observaciones y aportaciones a este trabajo.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la colaboración del Dr. Alberto Herrera Gómez, M. C. Alejandro Ochoa Torres, Dr. Orlando Cortázar Martínez, de la institución CINVESTAV-Querétaro. También agradezco a la Dra. Beatriz Cristina López Walle y Dr. Marco Antonio Garza Navarro por su aportación al estudio magnético y la colaboración con el equipo MPMS VSM-SQUID, de la UANL, Monterrey, NL.

Finalmente agradezco a la Dra. Francesca Peiró Martínez, Dra. Sonia Estradé y Dr. Lluís López Conesa de la Universidad de Barcelona, por su orientación en el estudio EELS.

No puedo dejar de mencionar a mis padres Andrea Espitia y Fidel Piñón, sin ellos, estrictamente hablando, nada de esto habría ocurrido. En este momento y por practicidad, lo más lógico es agradecer los valores, confianza y educación que me han dado.

RECONOCIMIENTOS

Quiero dar un reconocimiento especial en este trabajo de tesis al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., (CIMAV) por todo el apoyo brindado, a los maestros, al personal administrativo y directivos por ser parte de esta institución de la cual solo tengo palabras de agradecimiento e inspiración.

Este trabajo fue posible gracias a CONACHyT a través de la beca nacional No. 467043.

Resumen

En este trabajo se presenta un análisis electrónico en nanofibras (NFs) de CuO puras, y dopadas con Mn, sintetizadas mediante el método de electrospinning, caracterizando a través de las técnicas de DRX (Difracción de Rayos-X), HR-TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución), XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X), EELS (Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones) y VSM-SQUID (Magnetometría de Muestra Vibrante - Dispositivo de interferencia superconductor). Los espectros de DRX experimentales y teóricos (Rietveld) revelaron la presencia de la fase tenorita, corroborada con el PDF 80-1268 (Power Diffraction File). El tamaño y sus formas geométricas predichas mediante el software Fullprof suite y GFourier mostraron similitud a las experimentales. Los resultados de XPS permitieron calcular estados multivalentes Cu_xO ($x=1+, 2+, 3+$), vacancias de oxígeno (V_o), oxígeno químicamente adsorbido (A_o) y mediante el Shirley tipo SVSC (Shirley-Vegh-Salvi-Castle) se determinó la energía de recombinación electrón-hueco. Por otra parte, se cuantificaron los componentes de Cu y O, y en el caso del dopado, también el Mn, encontrando que los óxidos son no estequiométricos debido al efecto Jahn-Teller. Las muestras de CuO mostraron un comportamiento magnético, y las dopadas presentaron ser paramagnéticas. Adicionalmente, en el material en bulto correspondiente de CuO, varios autores [1,2] han mostrado la presencia de una fase antiferromagnética a 230 K, mientras que en las nanofibras esa fase no apareció en esa misma temperatura. Finalmente, la técnica EELS proporcionó información sobre el bandgap a través de métodos modernos y quitando el efecto relativista de la medición inicial.

Abstract

In this work we present an electronic analysis on pure (A) and Mn-doped (B) CuO (II) nanofibers (NFs), synthesized by electrospinning method, through XRD, SEM, HR-TEM, XPS, EELS and magnetization (MPMS VSM-SQUID) characterizations. Experimental and theoretical XRD spectra (Rietveld) revealed the presence of the tenorite phase, corroborated with PDF 80-1268 (Power Diffraction File). The size and their predicted geometrical shapes showed similarity to the experimental ones. The XPS results allowed the calculation of Cu_xO multivalent states ($x=1+, 2+, 3+$), oxygen vacancies (V_O), chemically adsorbed oxygen (A_O) and by using the Shirley type SVSC (Shirley-Vegh-Salvi-Castle) the electron-hole recombination energy was determined. Moreover, the Cu and O components were quantified, and in the case of doping, also Mn, finding that the oxides are non-stoichiometric due to the Jahn-Teller effect. The A-NFs showed a slight superparamagnetic behavior, and the B-NFs presented to be paramagnetic. Additionally, in the corresponding CuO bulk material, several authors [1,2] have shown the antiferromagnetic phase presence at 230 K, while in nanofibers the same phase does not appear at same temperature.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	III
RECONOCIMIENTOS	IV
Resumen.....	VI
Abstract	VII
CAPÍTULO 1	12
INTRODUCCIÓN.....	12
1.1. Nanomateriales y tamaño del bandgap	12
1.2. Metales de transición.....	16
1.3. Características generales de la estructura cristalina del CuO, enlace químico.	17
1.3.1. Estructura Cristalina del Óxido de Cobre	17
1.3.2. Enlace químico y estereoquímica en el CuO.....	18
1.4. Propiedades Electrónicas.	20
1.5. Degeneración en los orbitales 3d de los MOs.....	21
1.6. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.	22
1.7. Efecto de dopaje en semiconductores.	24
1.8. Transferencia de Carga en MOs.....	25
1.9. Vacancias de Oxígeno.	27
1.10. Defectos estructurales.	28
1.11. Fundamentos de Materiales Magnéticos.....	30
1.12. Magnetismo en Materiales Magnéticos.....	31
1.13. Paramagnetismo.....	32
1.1. Ferromagnetismo	33

1.2.	Superparamagnetismo.....	35
1.3.	Temperatura de Bloqueo	37
Capítulo 2		44
Equipos experimentales.		44
1.5.	Electrohilado (Electrospinning).....	44
1.6.	Análisis Termogravimétrico.....	46
1.7.	Difracción de Rayos-X (XRD).....	48
1.7.1.	Rietveld.	49
1.7.2.	Evaluación del modelo.	51
1.7.3.	Función Pseudo-Voigt mediante Rietveld.	52
1.7.4.	Función Thompson Cox-Hasting Pseudo Voigt convolucionada con divergencia axial.	53
1.8.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	54
1.9.	Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM).	55
1.10.	Espectroscopías.	57
1.21.1.	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).	57
1.21.2.	CTM4XAS (Transferencia de Carga Múltiple para Espectroscopia de Absorción de Rayos - X).	61
1.11.	Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS).....	63
1.12.	Caracterización Magnética.	65
Justificación.		67
Hipótesis.....		68
Objetivo General.....		68
Objetivos Particulares.		68
CAPÍTULO 2		70

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

.....	70
2.1. Síntesis de fibras poliméricas por el equipo de electrospinning.	71
2.2. Caracterizaciones y métodos computacionales.	72
2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	72
2.2.2. Análisis TGA – DSC.	73
2.2.3. Caracterización Estructural y Análisis DRX.	73
2.2.3. Microscopía de Alta Resolución Electrónica de Trasmisión (HR-TEM) en el modo STEM.	74
2.2.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	74
2.2.5. CTM4XAS.	75
2.2.6. Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS).	76
2.2.7 Espectroscopía UV-Vis.	79
2.2.8. Magnetización VSM-SQUID.	79
CAPÍTULO 3	83
3.1. RESULTADOS Y DISCUSIONES	83
3.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).	83
3.1.3. Análisis DRX.	86
3.1.4. Análisis TEM.	90
3.1.6. Análisis XPS.	92
3.1.6.1. Estudio e identificación de orbitales característicos en CuO.	92
3.1.6.2. Estudio comparativo del orbital Cu 2p de las NFs sintetizadas.	94
3.1.6.3 Análisis de los espectros O 1s y contribuciones de Vacancias (V _O) y Oxígeno químicamente Adsorbido (AO).	98
3.1.5.4. Análisis de la estructura Multiplete.	102
3.1.5.5. Análisis de composición química basada en un modelo esférico.	105

3.1.6.	Análisis EELS.	106
3.1.7.	Propiedades Magnéticas	117
CAPÍTULO 4		122
4.1	CONCLUSIONES.	122

Capítulo 1

Introducción

1.1. Nanomateriales y tamaño del bandgap

En la década de los 60's Richard Feynman padre de la nanociencia, planteó una nueva ciencia multidisciplinaria para la manipulación individual de átomos y moléculas. Desde la perspectiva de la ciencia de los nanomateriales las dimensiones oscilan aproximadamente entre 1 y 100 nm [3].

Los nanomateriales estructurados exhiben diversas propiedades, tales como: biológicas, químicas, electrónicas, físicas, fenómenos superficiales, entre otras [3].

Los nanomateriales pueden ser clasificados en cuatro categorías, [3]:

Materiales de dimensión cero (0D): son aquellos que presentan un tamaño a escala nanométrico en las tres dimensiones, como es el caso de los puntos cuánticos, totalmente confinados en un “pozo de potencial infinito”, por lo que los electrones no pueden escapar, por tanto no presentan deslocalización (no pueden moverse libremente) [3]. Presentan características amorfas y cristalinos (monocristalinos o policristalinos), su composición puede estar compuesta por un elemento o multiquímico. Además pueden presentarse como partículas individuales o incorporadas en una matriz como formas metálicas, cerámicas o poliméricas [3].

Capítulo 1

Según la teoría del confinamiento cuántico, cuando un electrón pasa de la BV a la BC, se genera un excitón (electrón-hueco) en la red principal [3]. Este efecto genera una separación entre el electrón y el hueco llamado radio de Bohr del excitón (r_B). Este radio varía en función de los nanomateriales, en particular en los semiconductores. En los materiales 0D el parámetro r_B es del mismo orden que L (diámetro del orbital) del nanocrystal, dando lugar a un confinamiento cuántico al excitón. Por tanto un mayor confinamiento cuántico del excitón ocurrirá cuando r_B sea el doble de L [3].

Si los materiales 0D tienen una dimensión extremadamente pequeña, el confinamiento cuántico de los excitones genera niveles de energía discretos [3]. Además, la adición o sustracción de un solo átomo dará lugar a un cambio significativo de las dimensiones del nanocrystal y el bandgap [3]. Por otra parte, el confinamiento tanto de los electrones como de los huecos generará un aumento de energía entre la transición óptica de menor energía de la BV a la BC, aumentando efectivamente el bandgap [3]. La energía discreta (E_n) para diferentes nanomateriales puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Para 0D: } E_n = \left[\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \right] (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1)$$

Esta ecuación define el confinamiento cuántico de los nanomateriales 0D en donde L puede ajustarse cambiando el parámetro del diámetro del punto cuántico r_B , \hbar es la constante de Planck (J s), m es la masa del electrón (amu), L perímetro del orbital (nm), n son las coordenadas dimensionales [3].

Materiales de dimensión uno (1D): Los materiales estructurados unidimensionalmente (1D) están en la nanoescala en dos dimensiones. Algunos ejemplos

son los nanotubos, nanofibras, nanoalambres y nanofilamentos. Los electrones están confinados en dos dimensiones, lo que indica que estos no pueden moverse libremente. Estos nanomateriales 1D pueden ser amorfos o cristalinos en materiales metálicos, cerámicos, poliméricos o similares a los materiales 0D. Sin embargo, los nanomateriales 1D pueden ser químicamente puros o impuros (como los semiconductores dopados). Su longitud es mayor que la anchura. La teoría del confinamiento cuántico indica que la energía discreta (E_n) para los nanomateriales 1D puede expresarse como [3]:

$$\text{Para 1D: } E_n = \left[\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \right] (n_x^2 + n_y^2) \quad (2)$$

Materiales de dos dimensiones (2D): Estos materiales tienen un tamaño en nanoescala en una dimensión [3]. Algunos ejemplos son las películas ultrafinas sobre una superficie y los materiales multicapa, los discos y las plaquetas. Los electrones están confinados dentro de una dimensión, lo que indica que estos no pueden moverse libremente dentro de la dimensión asociada [3]. Estos nanomateriales 2D también pueden ser amorfos o cristalinos, en materiales metálicos, cerámicos, poliméricos o similares a los 1D. Sin embargo, los nanomateriales 2D están hechos de varias composiciones químicas [3]. Estos materiales pueden utilizarse como estructuras mono o multicapas. Los materiales 2D se depositan normalmente sobre un sustrato y se integran en el material matriz próximo. Su longitud es mayor que su anchura [3]. Estos materiales al igual que los 1D presentan confinamiento cuántico indica que la energía discreta (E_n) en nanomateriales 2D puede ser descrito mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Para 2D: } E_n = \left[\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \right] (n_x^2) \quad (3)$$

Materiales de tres dimensiones (3D): estos materiales son conocidos como nanomateriales en bulto. Estos materiales no se limitan a escalas nano en todas las

Capítulo 1

dimensiones [3]. Generalmente en materiales 3D se presentan dimensiones mayores a 100 nm [3]. Los materiales 3D contienen dispersiones de nanopartículas, haces, nanohilos y nanotubos [3]. Además, las nanoestructuras formadas de nanocristales tienen una orientación cristalográfica específica. En los materiales 3D, los electrones están totalmente deslocalizados, lo que indica que estos se mueven libremente dentro de todas las dimensiones [3]. Se ha sugerido que en estos materiales conducen a una mayor separación entre los niveles de energía (observados en espectros de energías discretas). En un material semiconductor a granel, se observó que el r_B es significativamente menor que el tamaño total (L) del cristal [3]. Por lo tanto, el excitón es libre de migrar a través de la red cristalina, lo que indica que se pueden detectar bandas continuas [3]. Dado que la brecha entre niveles de energía adyacentes es infinitesimal para un semiconductor a granel, el bandgap se considera fijo. Las propiedades de los puntos cuánticos de estos materiales 3D fueron estudiados en la década de los 80's, encontrándose que la transición óptica aumenta con respecto al bulto en términos de confinamiento $1/R^2$ (R es el radio de la nanopartícula, nm) [3]. Además, según la teoría de confinamiento cuántico, los electrones en la BC y los huecos en la BV están confinados especialmente por la barrera de potencial de la superficie, observando para tamaños muy pequeños ($R \sim 2.5$ nm) en donde R puede variar de forma discontinua., por ejemplo $1/R$ [3].

Debido al confinamiento espacial de los electrones y los huecos, la transición óptica de menor energía de la BV a BC aumentará en energía. Este incremento de energía se interpreta como un aumento del bandgap. La energía discreta (E_n) para diferentes nanomateriales pueden describirse mediante las ecuaciones 10 y 12 [3].

1.2. Metales de transición.

Los metales de transición son aquellos elementos en los que los átomos tienen una subcapa d parcialmente o incompleta que puede dar lugar a cationes [4]. El color en los compuestos metálicos de la serie de transición generalmente se debe a transiciones electrónicas de dos tipos: 1) transiciones de transferencia de carga, en este caso, ocurre entre orbitales cuyo carácter corresponde a dos átomos diferentes, dando lugar a una carga de ligando a metal. 2) transiciones $d-d$, donde un electrón salta de un orbital d a otro orbital d . Es más probable que tales transiciones ocurran cuando el metal se encuentra en un estado de oxidación [4].

Por otra parte, los óxidos de metales de transición se encuentran entre los extremos de los compuestos binarios iónicos y covalentes formados por elementos del lado izquierdo o derecho de la tabla periódica [5]. Además, su estequiometría se ve afectada en mayor o menor medida *debido a la emigración del oxígeno y cationes intersticiales y superficiales* [5]. Dado que los niveles de enlace de los electrones d existen varios estados de valencia, y por tanto dan lugar a un gran número de óxidos [5]. Por lo general, las estructuras cristalinas de éstos se consideran una red cúbica o hexagonal con un conjunto de iones con una coordinación química octaédrica o tetraédrica [5]. Éstas coordinaciones muestran distorsiones causadas por el empaquetamiento de iones de diferente tamaño y a los efectos de Jahn-Teller. Brewer clasifica a los metales óxidos (MO) de transición en estructuras cristalinas las cuales se enumeran de acuerdo a su estructura electrónica: **I** cúbica centrada en el cuerpo, **II** hexagonal cerrada, y **III** cúbica cerrada [5]. En el primer caso, se encuentran los monóxidos tales como: TiO hasta NiO, presentando una estructura tipo NaCl en la que los iones de oxígeno se encuentran en las esquinas del cubo, y los cationes

ocupan los huecos octaédricos [5]. Para el caso de la estructura tipo II, el ZnO los cationes ocupan todos los sitios tetraédricos y el oxígeno los hexágonos, para el caso III, el CuO se forma una estructura con cuatro aniones coplanares alrededor de cada catión [5].

1.3. Características generales de la estructura cristalina del CuO, enlace químico.

1.3.1. Estructura Cristalina del Óxido de Cobre

El óxido de cobre (II) es un semiconductor de color negro y su estructura cristalina es monoclinica, con un grupo espacial C_{2h}^6 ($C2/c$). El átomo de cobre está coordinado a cuatro átomos de oxígeno coplanares situado en la esquina de un paralelogramo rectangular y el átomo de oxígeno está coordinado por cuatro átomos de cobre situados en la esquina de un distorsionado tetraedro. Estas cadenas atraviesan las direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$, respectivamente [6]. La estructura cristalográfica es tipo octaédrica. La molécula cuenta con 4 átomos de Cu en la posición Wickoff 4c $(1/4,1/4,0)$ y 4 átomos de O en la posición Wickoff 4e $(0,y,1/4)$ donde $y = 0.4184$ [2]. Los parámetros de red en la celda unitaria son: $a=4.6837 \text{ \AA}$, $b=3.4226 \text{ \AA}$, $c=5.1288 \text{ \AA}$, el ángulo $\beta=99.45^\circ$ entre a y c. La estructura cristalina es reflejada a través de los espectros DRX. La estructura cristalina del CuO es biaxial, debido a que sus ejes ópticos coinciden en b, siendo a y c ejes paralelos (ver **Figura 1**). Este fenómeno es debido que el ángulo entre a y c es mucho mayor a 90° [6].

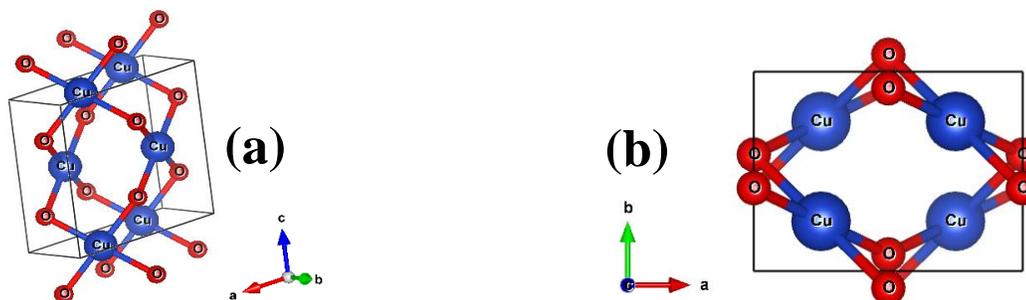


Figura 1. Estructura de óxido de cobre como vista general (a), en (b) se aprecia con respecto al eje zonal [001] en dirección al plano c. Estos modelos fueron modelados en el software Vesta [7].

1.3.2. Enlace químico y estereoquímica en el CuO.

La molécula de CuO posee un tamaño de enlace de 1.98 Å (O-Cu-O). La formación del enlace en principio se da por la compartición de electrones del oxígeno con el cobre, sin embargo, la coordinación química y su estructura electrónica a través de las investigaciones en los últimos años han comprobado fenómenos adyacentes a ésta última (esto se explicara más ampliamente en la **sección 1.4**), Susana Gómez, et.al., (2010) [8], en un estudio de los cationes Cu^{+1} y Cu^{+2} en vidrios de alta transmisión, encontró que al dopar con Cu a una molécula de Cu_2O , la formación de estas dos especies era simultáneas, y por tanto afectaba a su geometría de coordinación, debido a la transición electrónica $3d^9 4s^1 \xrightarrow[300K]{} 3d^8 4p^1$, por tanto es factible de acuerdo al experimento que presentan en el análisis de espectroscopía óptica, su banda prohibida se incrementaba debido a la mezcla de ambos estados de valencia [8].

Los iones del Cu más comunes son los cationes Cu (I) y Cu (II). Un ion menos conocido que se ha estudiado desde la década de los 80's es el catión Cu (III) [5].

Capítulo 1

Inés Sánchez y colaboradores (2019), M. Martínez-Ripoll y S. García-Blanco (1971) [9], exponen la configuración octaédrica planar del Cu estudiando la estereoquímica divalente en el Cu. La disertación es que el cobre al estar rodeado de 4 átomos de oxígeno genera orbitales híbridos sp^2 , los cuales están dirigidos a los 4 vértices. Aquí en este punto deben exponerse dos aclaraciones: 1) la estructura cristalina expone un cuadro plano, y 2) la estereoquímica además del cuadrado plano expone otros dos enlaces perpendiculares al átomo del cobre [9, 10].

Para exponer más ampliamente la hipótesis anterior, la coordinación del catión Cu tiene 5 distribuciones atómicas distintas según la referencia [10], enumeradas a continuación.

- 1) Seis enlaces dirigidos hacia los vértices de un octaedro distorsionado.
- 2) Cinco enlaces dirigidos hacia los vértices de una pirámide de base cuadrada.
- 3) Cuatro enlaces dirigidos hacia los vértices de un cuadro plano.
- 4) Cuatro enlaces tetraédricos.
- 5) Cinco enlaces dirigidos hacia los vértices de una bipirámide trigonal.

Este trabajo se enfocará en la coordinación octaédrica, constituida por cuatro enlaces coplanares y dos enlaces, que generalmente son de mayor longitud, que completan el octaedro. La configuración electrónica del Cu (II) tiene parcialmente llena el nivel 3d y 4p, esto genera las propiedades electrónicas en el material junto con sus electrones de conducción. Además, éstos electrones extras originan el enlace doble que completa el octaedro. Por otra parte, son los responsables de los efectos paramagnéticos que se relacionan directamente con el momento dipolar magnético del Cu^{2+} [11–13]. El autor Wells, cita a Orgel y Dunitz [11], que explican la coordinación octaédrica distorsionada en

función del enlace covalente y efecto Jahn-Teller. El efecto Jahn-Teller se manifiesta generalmente en metales de transición los cuales presentan varios niveles de energía degenerados y niveles electrónicos sin ocupar. Debido a esto, el sistema de coordinación se desestabiliza y tiene una menor energía presentando una nueva coordinación. En la **Figura 2** se resume el efecto causado en el orbital $3d^9$ el cual se desdobla en dos grupos, un triplete de alta energía (t_{2g}) constituido de los orbitales d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} , y un doblete de mayor energía (e_g) formado por los enlaces $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} [11-12].

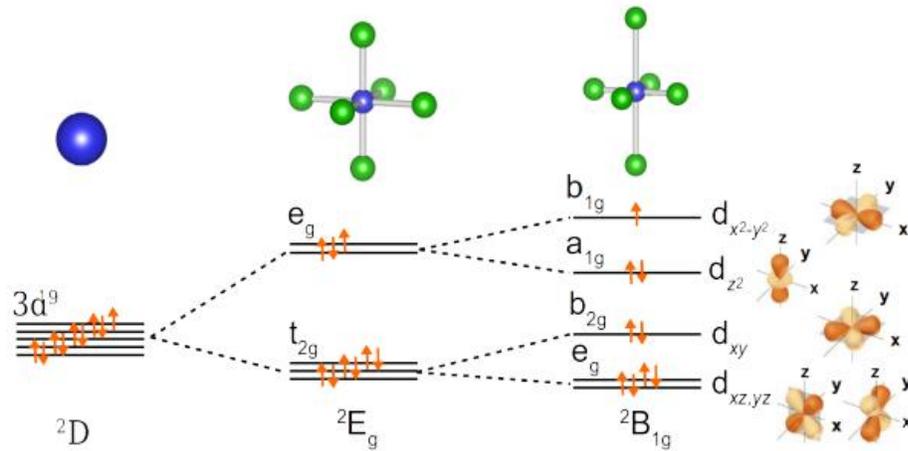


Figura 2. El desdoblamiento del estado electrónico del Cu^{2+} en óxido de cobre, se puede apreciar el estado $3d^9$ degenerándose en los estados de alta energía ($t_{2g}-e_g$) con sus respectivos orbitales. La imagen fue tomada de la referencia [10].

1.4. Propiedades Electrónicas.

La estructura cristalina de los materiales va a definir las propiedades electrónicas como son: eléctricas, ópticas, magnéticas y termodinámicas. Estas propiedades electrónicas sufren cambios cuando el tamaño y la forma de la partícula aumentan o disminuyen. El comportamiento del electrón brinda información del material dando así mejora en el

Capítulo 1

desarrollo de la tecnología. Algunos ejemplos relacionados a cada una de las propiedades son los ópticos en aplicaciones de láseres y comunicación óptica; magnética en refrigeración, dispositivos de almacenamiento y actualmente la espintrónica; termodinámica, equipos de calor y equipos de refrigeración; materiales de buena conducción el cobre y la plata, mientras que los aislantes son el cuarzo y la porcelana.

Estas propiedades han ido cambiando desde los años 40's después del desarrollo de los transistores, el crecimiento de la industria eléctrica fortaleció el desarrollo de la investigación de nuevos materiales. Esto ha sido posible gracias a los antecedentes de principios del siglo XX con el desarrollo de la mecánica cuántica y finales del siglo XIX a través de las leyes de Maxwell, así como también las leyes de Isaac Newton.

1.5. Degeneración en los orbitales 3d de los MOs.

Los óxidos metálicos semiconductores (MOs) se distinguen por sus propiedades de transporte y enlace covalente [14-15]. Estos metales presentan una degeneración en sus orbitales 3d y 2p, presentando un solapamiento u hibridación (*sp*) [14]. Sin embargo, estos materiales pueden ser dopados para incrementar propiedades [16]. R. Bhardwaj, et. al., 2020, a propósito del tema, argumenta que al dopar con metales de transición (MT) a los MOs, las propiedades electrónicas son modificadas porque los estados vacíos del orbital *d* experimentan hibridación con estados *s* o *p* en los aniones cercanos [17].

La degeneración del orbital 3d, se debe a perturbaciones en el sistema [12,13]. Además, existe un interés medular para explicar los estados transitorios energéticos en los MOs,

debido a que generan vacancias en oxígeno y cationes, existe la posibilidad del desplazamiento debido a la distorsión de enlace y no a la generación de vacancias [18–22].

Los MOs presentan cambios en la estructura electrónica al ser dopados con MT, y se introducen alteraciones en la estructura cristalina, tales como vacancias de oxígeno (V_O), de cationes (V_C), y una que resulta novedosa para este trabajo “distorsión en la coordinación octaédrica”. En los últimos años, por ejemplo el autor [18] menciona que las modificaciones de los MOs han originado ferromagnetismo a temperatura ambiente (FRTM), este origen lo atribuyen a vacancias de oxígeno [44-48] y ha sido punto de discusión a lo largo de los últimos años. J. Coey, 2005, propuso que los espines de los dopantes con MT, gobiernan el momento magnético [14].

1.6. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

Un semiconductor es un material que tiene una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor metálico pero superior a la de un aislante. Los semiconductores intrínsecos presentan un enlace covalente, donde sus electrones al absorber energía óptica se liberan (**generando pares electrón-hueco**) y viajan a través de la red cristalina, proporcionando conductividad al material. Por otro lado, una vez que se han generado pares electrón-hueco es también posible el proceso inverso en el cual un electrón libre ocupa un hueco, liberando una determinada cantidad de energía (**recombinación de pares electrón-hueco**).

Los semiconductores extrínsecos pueden ser de tipo n o p. Los **semiconductores tipo n** (n de negativa) se caracterizan por su aportación negativa ya que en ellos la concentración de electrones es mucho mayor que la de huecos. Los **semiconductores tipo p** (p de

positivo) se denominan aceptores debido a que emplea la sustitución de átomos. En este caso, la concentración de huecos es mucho mayor que la de electrones [23]. En la **Fig. 3** se muestran los comportamientos para ambos tipos de semiconductores.

En los semiconductores el planteamiento de conducción resulta ser factible de acuerdo con el transporte de electrones o huecos, como se ha descrito anteriormente. En los MOs el tipo de semiconducción tipo p o n, se logra a través de los defectos, pueden ser intrínsecos o extrínsecos. Para el primer caso, los defectos sirven como donadores o aceptores (existen MOs que tienen una brecha prohibida ancha y los niveles de defectos son demasiados profundos para proporcionar una alta concentración de conducción). En el caso de los MOs extrínsecos su conducción se logra sustituyendo átomos con electrones más o menos en la última capa, aumentando aceptores o donadores respectivamente, mejorando el nivel de conducción [23].

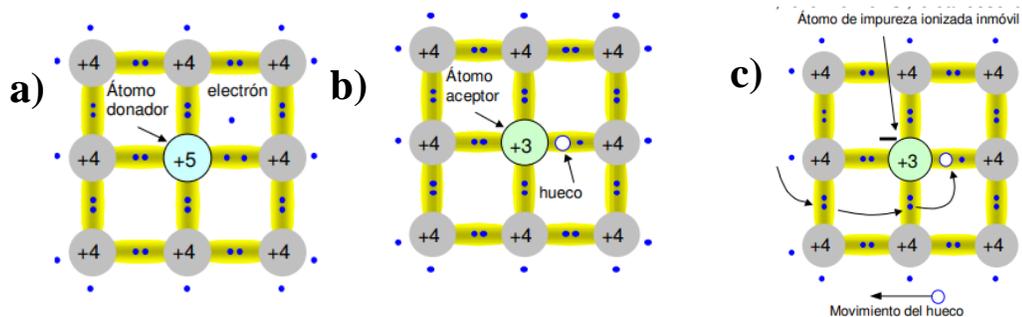


Figura 3. En las figuras de los paneles se muestran los mecanismos de conducción para MOs de tipo n y p. En **a)** se muestra la impureza donadora de electrones, en **b)** impureza aceptor, y **c)** el movimiento del hueco generado de la impureza.

1.7. Efecto de dopaje en semiconductores.

Como se ha mencionado anteriormente, la conducción en los MOs se genera por sus mecanismos de conducción de generación y recombinación, en donde su brecha prohibida juega un papel importante, definiendo así el tipo de semiconducción [23].

Las vacancias de oxígeno (V_o) se consideran un donante superficial, en cálculos teóricos se han expuesto como defecto puntual en donde se ha incrementado la conducción, y las propiedades ópticas, principalmente [23]. La referencia. expone la adición de un catión en un MOs, en cuya estructura de bandas puede apreciarse la transición del catión hacia la BC (**panel a**). En el **panel b** se propone un modelo de generación de vacancias de oxígeno [23].

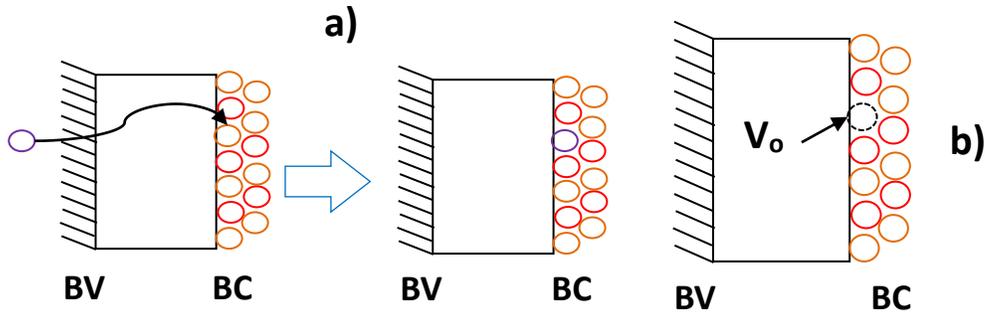


Figura 4. En **a**), se exhibe la adición catiónica por mecanismo de sustitución en un MOs, y **b**) se expone el modelo de generación de vacancias de oxígeno.

¿Pero qué significa la relación del agente dopante en relación con su concentración en un MOs tipo n?, la relación es directa, la concentración impacta en el bandgap y por tanto el MOs se puede convertir en más o menos conductor. Los autores Alok Gaurov, et. al., 2019, proponen diferentes porcentajes de concentración de Cu en ZnO, observándose que al incrementar el Cu se hace más conductor [24]. Por otra parte, el autor Haiping He (2020),

expone que la generación de V_o en una estructura de In_2O_3 lo hace menos conductor que con el dopaje con Sn a diferentes concentraciones [23]. Sin embargo, los fenómenos fonónicos tienen un alcance con más auge, generando un efecto llamado “resonancia de superficie plasmónica”, como causa del movimiento oscilatorio inarmónico en la estructura cristalina por los electrones libres en la BC (causado por la alta concentración del dopante) [23]. Esta información muestra que al incrementar el dopaje la conductividad de los MOs se eleva. Los fenómenos ópticos intrabanda generan efectos de resonancia de superficie plasmónica debido a los electrones libres [23]. En la conducción de los MOs tipo p [25], la generación de vacancias de oxígeno y cationes generan defectos estructurales. En especial el CuO ha presentado este fenómeno en trabajos experimentales recientes y mediante modelos teóricos [25].

1.8. Transferencia de Carga en MOs.

Los materiales con óxidos metálicos de transición tienen la conformación química no estequiométrica $M_{1-\delta}O$. El óxido no estequiométrico presenta en su conformación de coordinación química una estructura tipo octaédrica, en donde el oxígeno dona electrones al metal (ver ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-a). Por otra parte, este desequilibrio genera cambios en la coordinación química debido al efecto Jahn-Teller (ver ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-b). Aunado a esta discusión, la presencia del enlace covalente implica una transferencia de carga debido a la compartición de electrones. En la década de los 80's los autores J. Zaanen y G. A. Sawatzky [26] mencionaron que una de las aportaciones de la transferencia de carga es en la brecha prohibida debido a la relación electronegativa del anión generando una transición óptica

[26,27]. Este modelo se expresa como: $d_i^n \rightarrow d_j^{n+1}L$ donde L denota el hueco del anión en la BV. Además, tiene una aportación importante ya que describe la recombinación electrón – hueco mediante la electronegatividad del anión (Δ) y la fluctuación de energía entre los estados e_g y t_{2g} (U).

Debido a la interacción de los orbitales $d - d$ y el solapamiento de los orbitales Cu $3d$ y O $2p$ (hibridación) característico en los materiales que presentan transferencia de carga, los cuales pueden calcularse (estructura fina) mediante la teoría del campo cristalino empleando la estructura múltiplete (estados posibles energéticos de los electrones, a través de la teoría funcional de la densidad) [14].

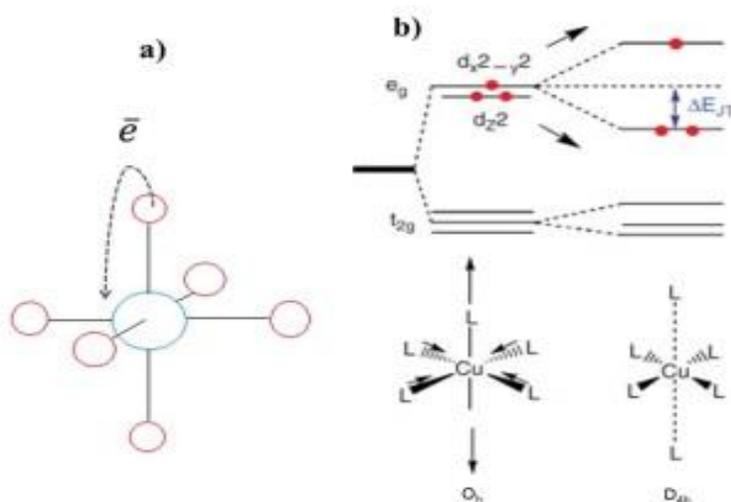


Figura 5. Esquematización del mecanismo de transferencia de carga del anión al catión (**panel a**), en el **panel b**) se muestran los estados degenerados del Cu^{2+} y su cambio de coordinación química [14].

1.9. Vacancias de Oxígeno.

Las vacancias de oxígeno (V_O) son los defectos más comunes en los materiales óxidos. Las propiedades de los óxidos entre estas las eléctricas se ven afectadas por su concentración y distribución [17,20]. Las vacantes de oxígeno pueden actuar como donantes compensadores, no pueden dar lugar a una densidad de electrones libres [20,21,28]

Christopher K, et. al., 2019 sugieren algunos medios por los cuales se pueden formar las V_O [29], que a continuación se enlistan:

- 1) Pueden ser creadas durante la síntesis o incorporadas en el cristal.
- 2) Durante el proceso de dopaje debido a la compensación de carga.
- 3) Las V_O preexistentes se difunden y se acumulan en las interfaces, causando una capa intermedia de una diferente fase cristalina debido a su influencia en la estabilidad de la fase.

El autor Ulrike D, en 2001 menciona que las V_O también se pueden crear mediante bombardeos con electrones energéticos creando un agujero central, que con cierta probabilidad se llena mediante un proceso Auger interatómico desde un átomo de O vecino. Si se emiten dos electrones de valencia durante la desintegración de Auger, el anión de oxígeno se carga positivamente [30].

Las V_O inducen al intercambio de cationes en sitios octaédricos (O_h) o tetraedrales (D_{4h}) en algunos óxidos magnéticos, es decir, ferritas de tipo espinela. Según la ocupación de iones de metales de transición divalentes en estos sitios, los resultados son inversos a las

estructuras normales de espinela. En este punto, las posiciones relativas de los átomos del sitio O_h y D_{4h} dan lugar al mecanismo de superintercambio. Esto está íntimamente relacionado con el catión, el anión, el ángulo de enlace y las distancias interatómicas. El átomo de oxígeno en la estructura determina el mecanismo de salto que contribuye al intercambio de un electrón a un estado medio lleno. Este superintercambio con el metal de transición vecino más cercano da como resultado una contribución al magnetismo o ayuda a la formación de un acoplamiento antiferromagnético de acuerdo con el espín no apareado del oxígeno (exclusión de Pauli y Hund) [17,31–33].

1.10. Defectos estructurales.

J. M. D. Coey., 2006, explica el origen ferromagnético encontrando se debe a defectos estructurales [14], sin embargo, para D. Gao y colaboradores (2010), puede deberse a la sustitución del anión o catión [18], mientras que Richa Bhardwaj y colaboradores (2020) argumentan que los defectos estructurales, fenómenos superficiales del oxígeno y por sustitución (catión u oxígeno) son los principales generadores del ferromagnetismo [17]. Coey relaciona la estructura electrónica con el origen magnético, debido a que el orbital $3d$ presenta variaciones, que al hibridizarse reconfigura su estructura electrónica.

Sin embargo, L. Radjehi y colaboradores (2018), mencionan que para el caso del CuO sus propiedades son aún no aclaradas, pues debido a la divergencia de comportamiento, estructura, vacancias y defectos sus propiedades magnéticas presentan variaciones. Por otra parte, en su estudio han elucidado que la fase estable obtenida es

Capítulo 1

CuO+Cu₂O a partir del Cu⁰ (cobre metálico), en gran medida el CuO en dicha mezcla presenta estados no estequiométricos. Esto, trae como consecuencia dos fenómenos, el Cu²⁺ presenta paramagnetismo y el Cu¹⁺ diamagnetismo, sin embargo el CuO a granel presenta un momento magnético en el rango 1.7-2.2 μ_B [34].

La teoría de la densidad funcional (DFT) en la reproducción de la estructura electrónica, ha resultado novedosa en los últimos años, sin embargo al enfrentarse con materiales óxidos resulta poco provechoso debido a los niveles desocupados en el orbital 3*d* [14]. Generalmente en cálculos de onda plana (PW) en supercomputadoras se han reproducido y publicado trabajos que han sido comparados a los experimentales, sin embargo, como generalidad estos cálculos son aproximaciones a partir de la densidad no como onda [35]. Este modelo fue tomado del teorema o ecuación Kohn-Sham, donde la E_{tot} está en función de la densidad [ρ]. Cuando se tratan los datos del espín con la iteración hasta su autoconsistencia, los electrones del orbital 3*d* se mueven a partir del potencial aplicado, obteniendo así una aproximación del μ_B [36]. La orientación del momento magnético con respecto al eje del cristal solo se define cuando se incluye el acoplamiento espín-órbita. Existen μ_B más complicados, como lo son: inclinación o por su giro. En tales casos, la dirección de la magnetización varía con la posición y esto se denomina magnetismo no colineal [36].

La magnetización en los óxidos son los cationes metálicos, que dan el μ_B es debido a electrones desapareados en sus capas 3*d* (aunque Coey solo habla del efecto al \vec{H} , por ejemplo en los superconductores específicamente para el Cu 3*d*⁹ el efecto del \vec{H} hace que el espín se transfiera), estas se van a relacionar directamente con el tipo de estructura

crystalina: octaédrica ($1 \leq n \leq 9$) y tetraédrica los cuales pueden tener un valor de espín bajo teniendo una respuesta no magnética [14].

1.11. Fundamentos de Materiales Magnéticos

La respuesta de un material magnético a un campo magnético resulta de la superposición de momentos magnéticos atómicos o subatómicos más el magnetismo itinerante de la conducción de electrones [37].

El efecto magnético ocurre en los cuatro estados de la materia: sólido, líquido, gas y acuoso, como consecuencia del movimiento de los electrones, sin embargo, la proximidad de los átomos en el estado sólido tiene mayor efecto de alineación del campo en los átomos [37].

Nicola Spaldin en 2003, divide el estudio del magnetismo en dos campos:

- Como corriente circulante (sistema de unidades SI)
- Como interactuante entre dos polos magnéticos (sistema de unidades, centímetro-gramos-segundo cgs).

La fuerza magnética de atracción o repulsión de dos polos magnéticos se describe como:

$$F = \frac{p_1 p_2}{r^2} \text{ (cgs)} \quad (4)$$

Donde,

F = Fuerza magnética de atracción o repulsión entre 2 polos magnéticos.

P_i = polos de un dipolo magnético.

r = Distancia entre los polos magnéticos.

μ_0 = Permeabilidad magnética del vacío = $4\pi \times 10^{-7}$ weber/(ampere metro)[Wb/(A m)] estas unidades también son expresadas como Henry/metro (H/m).

La fuerza de cada polo magnético genera un campo magnético \vec{H}_i debido a la emanación de un flujo de los dipolos, sus unidades son Oersted (Oe) y se define [37]:

$$\vec{H}_i = \frac{p_1}{r^2} \text{ (cgs)} \quad (5)$$

1.12. Magnetismo en Materiales Magnéticos.

El comportamiento de un material resultante de aplicarle un campo magnético \vec{H} es llamado *inducción magnética*, \vec{B} . La relación entre \vec{B} y \vec{H} es característica a cada material. En algunos materiales y el vacío \vec{B} es una función lineal de \vec{H} , pero en general la ecuación que los relaciona es:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \text{ (cgs)} \quad (6)$$

Donde,

\vec{M} = Magnetización del medio, definida como el momento magnético por unidad de volumen = $\vec{\mu}/V$, es una propiedad de cada material y depende tanto de los momentos dipolares magnéticos de los iones, átomos y moléculas constituyentes, así como de la interacción entre estos momentos. Sus unidades son emu/cm³ en cgs y amperes/metro (A/m) en SI [37].

\vec{B} = Inducción magnética o densidad de flujo dentro de un material. Sus unidades son gauss (G) en cgs y (Wb/m²).

Capítulo 1

La relación entre \vec{M} y \vec{H} es llamada *susceptibilidad* (χ). Esta magnitud indica como es la respuesta de un material a un campo externo aplicado y está dada en unidades de emu/(cm³Oe) [37]. La susceptibilidad queda expresada como:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (\text{cgs y SI}) \quad (7)$$

La relación entre \vec{B} y \vec{H} es llamada permeabilidad (μ), indica la capacidad de un material para atraer y conducir líneas magnéticas de flujo. En unidades cgs, se expresa en gauss/Oe [37].

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \quad (\text{cgs y SI}) \quad (8)$$

Un material que concentra gran cantidad de densidad de flujo en su interior tiene elevada permeabilidad [1]. La relación entre susceptibilidad y permeabilidad está dada por:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (\text{cgs}) \quad (9)$$

Los gráficos \vec{M} o \vec{B} vs \vec{H} son llamados curvas de magnetización y son características de cada material, por lo que permiten identificarlos, ver **Figs. 6-8** [37].

1.13. Paramagnetismo

El paramagnetismo es la tendencia de los momentos magnéticos a alinearse en la dirección del campo aplicado. Por lo tanto, tienen una permeabilidad y susceptibilidad magnética positiva y muy pequeña. El paramagnetismo ocurre en todos los átomos con electrones desapareados con capas de electrones vacías [38]. Además, el paramagnetismo de Pauli propone que en presencia de campo debe aumentar el número de espines alineados

y decrecer el número de desalineados, entonces, el momento magnético de los alineados supera a los no alineados existe una magnetización neta casi nula [39].

Dado que los dipolos intentan alinearse con el campo aplicado, las susceptibilidades de dichos materiales son positivas y pequeñas (del orden $10^{-5} - 10^{-3}$). Una vez que se quita el campo aplicado la alineación magnética neta se pierde debido a la relajación de los dipolos, y regresan a su movimiento aleatorio normal. Esto da como resultado un momento magnético total cero. La diferencia de un material paramagnético y un ferromagnético es que los primeros no contienen dominios [38]. Además, los materiales paramagnéticos al quitar el campo magnético externo su magnetismo desaparece [38].

1.1. Ferromagnetismo

El ferromagnetismo queda definido como la respuesta de los dominios al campo magnético (\vec{H}) aplicado al material. Sin embargo, hay particularidades que deben debatirse para comprender su mecanismo y propiedades cuánticas. Además, los dominios al aplicarles un \vec{H} en una dirección cristalográfica preferencial generan una magnetización de saturación M_s .

La magnetización genera en los materiales un momento total efectivo (μ_f), como resultado del momento del espín-orbita $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$. El ferromagnetismo está en función de la T debido a que cada átomo presenta una barrera de energía potencial (E_p), dicho valor informa los valores posibles en los que el espín puede situarse en ciertos estados energéticos. El magnetismo y la termodinámica en conjunto brindan información sobre el espín, Cullity, et al., 2009 [32] hace un bosquejo para diferenciar el paramagnetismo y el

Capítulo 1

ferromagnetismo a través de dichas propiedades electrónicas mediante la ley de Curie $\chi = C/(T - \theta)$, algunos materiales muestran según su naturaleza diversidad en sus valores de M_s cambiando la forma y área del bucle de histéresis.

Un aspecto por considerar en el ferromagnetismo es el “intercambio de energía” en los espines del sistema, comúnmente en este tipo de materiales se alinean al campo, obteniéndose un valor positivo, contrario a los materiales antiferromagnéticos (antiparalelo, $-1 = \cos\phi$). La ecuación siguiente explica el intercambio de los espines y su efecto en la energía:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j = -2JS_iS_j\cos\phi$$

Donde J_{ex} es la integral de intercambio, S es el espín, los subíndices i, j son los valores propios en el sistema, el valor $\cos\phi$ es el ángulo entre los espines. Este modelo describe el alineamiento de los momentos del espín en cada átomo. Un problema particular en el intercambio de espín es la distancia entre átomos vecinos debido a la fuerza entre los orbitales que gobierna el núcleo del átomo. Cullity, et al., 2009 [32] en relación a eso visualiza este concepto para materiales covalentes debido al intercambio electrónico de electrones en función de los radios atómicos (r_a) y el radio $3d$ (r_{3d}). La curva de Bethe-Slater muestra el comportamiento magnético de materiales $3d$ de acuerdo con lo expuesto renglones arriba.

1.2. Superparamagnetismo

El comportamiento superparamagnético se presenta sobre las partículas debido a la falta de barreras, este fenómeno es llamado “macrospin” característico de los materiales nanoestructurados, fenómeno explicado por los estudios de Louis Néel en nanopartículas magnéticas, contribuyendo con su teoría de la relajación. Esta teoría explica que para partículas nanomagnéticas suficientemente pequeñas, la magnetización puede cambiar aleatoriamente de dirección debido a la temperatura [39].

Por lo general los materiales magnéticos presentan regiones denominados dominios (son aquellas zonas en las que se puede considerar una isotropía magnética), separados por llamadas paredes de “Bloch” (éstas rotan perpendicular al plano, atravesando el campo magnético) o de “Neel” (que rotan en el propio plano, con un espesor muy fino comparado con la longitud de intercambio magnético). Este proceso es altamente energético, por lo que el cambio es gradual y está en función del momento magnético neto de los espines (ver **Figura 6**). Los materiales nano magnéticos tienen la desventaja de no tener barreras a diferencia de los materiales macro (se cierra el campo magnético), y debido a esto se crea un campo desmagnetizante [39].

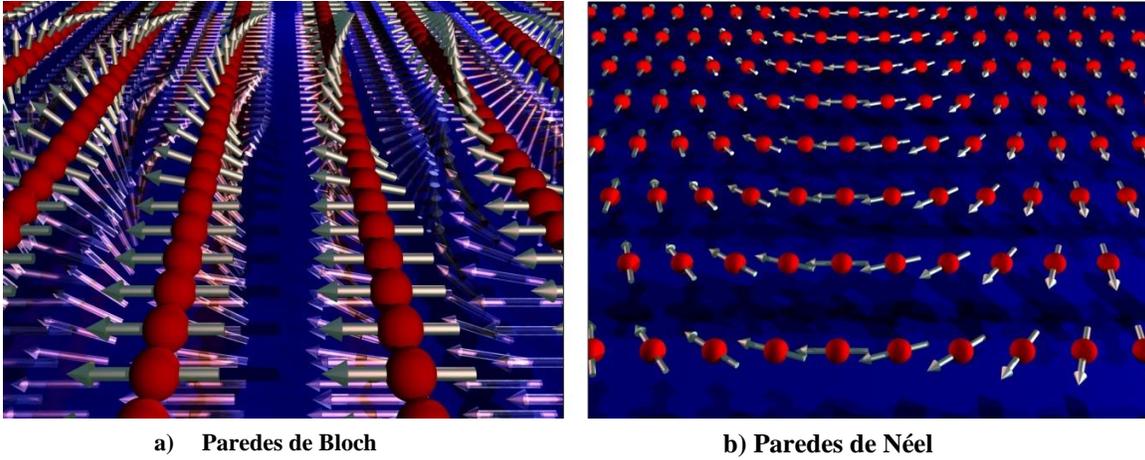


Figura 6. En los paneles presentados se puede apreciar los momentos magnéticos indicados con las flechas, en donde los átomos se presentan como esferas. En a) los momentos rotan perpendiculares al plano, y b) las paredes giran sobre el propio plano (Esta imagen fue tomada de la referencia [39]).

Debido a esto es posible elucidar que la magnetización para materiales superparamagnéticos se encuentra como un monodominio, deducida de partículas con geometría esférica, mediante la siguiente fórmula [39]:

$$r_c = \frac{g\gamma}{2\mu_0 M_s} \quad (10)$$

Donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, M_s la imanación de saturación y $\gamma = \sqrt{AK}$ la densidad de energía superficial de la pared, donde A es una constante y K la constante de anisotropía del material [39].

El superparamagnetismo ocurre por debajo de la temperatura de Curie, concretamente en nanopartículas, debido a un momento magnético gigante único, es decir, todos los momentos magnéticos individuales de los átomos de la nanopartícula conocido como “macrospin approximation” (ver **Figura 7**) [39].

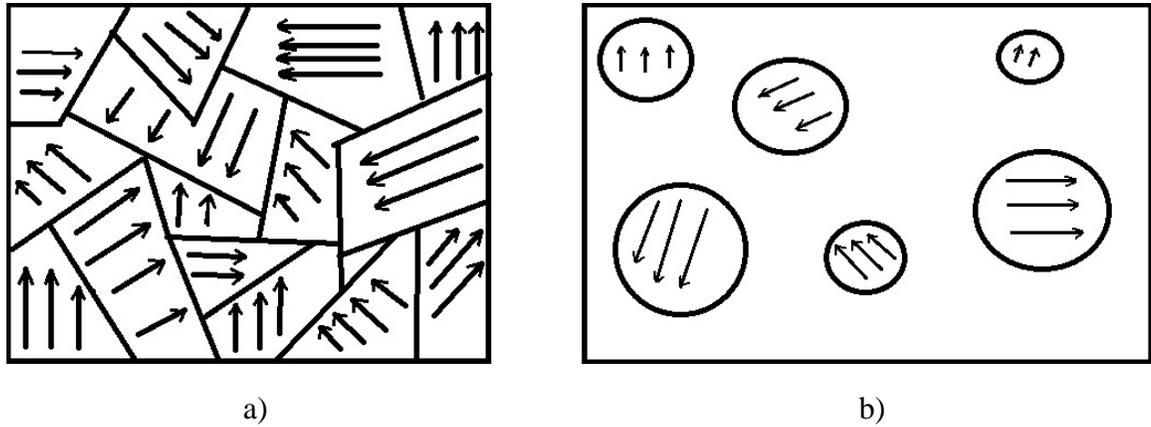


Figura 7. En panel **a)** se muestra un material magnético con multidominios. En panel **b)** se esquematizan partículas magnéticas con monodominio en un material no magnético (Esta imagen fue tomada de la referencia [39]).

1.3. Temperatura de Bloqueo

En sistemas superparamagnéticos si no hay un campo magnético externo aplicado, la magnetización parece ser cero, ya que el tiempo de medida es mucho mayor que el tiempo de relajación (la partícula rotará muchas veces) [39]. Esto se denomina estado superparamagnético, ya que un campo magnético externo es capaz de magnetizar las nanopartículas de manera que se comportan como si fueran paramagnéticas, aunque con una susceptibilidad magnética mucho mayor que la de los materiales paramagnéticos, estos materiales presentan un comportamiento de macrospin, de manera que [39]:

$$\mu_{part} = \mu_{ef}N \quad (11)$$

Donde μ_{part} es el momento magnético de la partícula formada por N átomos, y μ_{ef} es el momento magnético atómico [39].

Por último, hay que destacar que el estado de la nanopartícula depende del tiempo de medida, si $t < \tau_N$ (recordando que el tiempo medio es obtenido de la ecuación Néel-Arrhenius) ocurrirá una magnetización instantánea y parecerá que se encuentra “bloqueada”. De esta manera, es posible obtener la transición entre estado superparamagnético y el bloqueo, solo si $\tau_m = \tau_N$, y la temperatura de bloqueo estaría dada por [39]

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (12)$$

Donde K es la densidad de energía anisotrópica, y V el volumen, siendo el producto KV la barrera de potencial asociada con la magnetización, también llamado energía de activación en la ecuación de Arrhenius. Finalmente τ_m es el tiempo de medida [39].

Esta temperatura de bloqueo es muy importante, ya que los resultados experimentales dependerán claramente de la temperatura a la que se lleve a cabo. En las curvas M(H) es posible que el comportamiento superparamagnético se muestre un campo coercitivo cero, ya que no hay un ciclo de histéresis, por tanto esta curva tendrá forma de una sigmoide (S muy estrecha) [39]. Siguiendo el mismo comportamiento que un sistema multidominio, y esto se puede explicar debido a que en lugar de rotar los espines de la pared de dominio, se ha de rotar la partícula completa, lo cual incrementa este campo [39].

En la **Figura 8** se presentan las características magnéticas del estado superparamagnético en comparación con los ferro y paramagnéticos, puede apreciarse lo expresado anteriormente, resaltando el campo coercitivo y remanencia cero para superparamagnetismo, y existencia de curvas de histéresis únicamente en muestras ferromagnéticas [39].

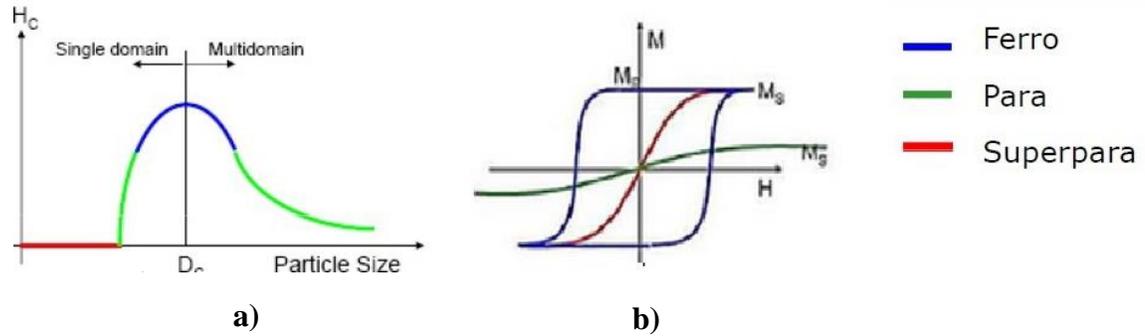


Figura 8. En el panel a) se ilustran curvas $M(H)$ y su efecto con el tamaño de partícula, en panel b) se presentan comportamientos superparamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos con ciclo de histéresis [39]).

1.4. Anisotropía Magnética

La anisotropía magnética se define como la dirección cristalográfica preferida del material al aplicarse un \vec{H} . Sin embargo, el material se ve afectado por la barrera de distribución de energía y la uniformidad del campo en éste, de manera que $f_A \propto \frac{d\vec{M}}{dT}$, en principio la barrera describe la proporcionalidad de la temperatura con respecto a la magnetización. Además, los dominios se ven afectados, S. A. Majetich, et al., 1997 [40] menciona que al incrementar la temperatura éstos se mueven y con el efecto nanométrico algunos se quedan atrapados en los límites de grano creando así una inversión en la magnetización y la coercitividad del material queda relacionada con el tamaño de grano y dominio de la estructura. Las barreras energéticas de los dominios están relacionadas con la ΔG debido a que las curvas de histéresis tienden disminuir, S. A. Majetich, et al., 1997 [40] en relación con esto menciona que el área de las curvas de histéresis describe el calor, la resistividad del material y la disminución de la coercitividad, por lo que la H_c queda definida en fusión del diámetro del material.

Capítulo 1

El campo de saturación magnética \mathbf{M}_s depende generalmente de la dirección cristalográfica debido a los planos preferenciales que el \vec{H} detecta. Los cambios en los átomos de la estructura cristalina quedan en función del spin-orbita. Estos cambios están relacionados con la densidad electrónica y por tanto a los enlaces químicos debido a que los electrones del enlace no giran libremente con una dirección de campo aplicado arbitrariamente. La interacción de los electrones con el \vec{H} puede afectar la \mathbf{M}_s , y generalmente hay una saturación a campos más bajos a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas [40].

La magnitud de energía requerida para que el momento magnético permanezca es también conocida como anisotropía magnética. Esta energía está en función de la inductancia que se ejerce debido al momento magnético total ($\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$). La energía anisotrópica esta expresada en función en términos de los ángulos de los átomos (θ y ϕ), además de la función k ; generando dos tipos de anisotropía de bajo orden y de segundo orden. Para $k_1 > 0$ la magnetización ocurre de manera fácil a lo largo del eje z , es llamada “easy axis anisotropy”, mientras que si $k_1 < 0$ genera una anisotropía plana (eje x - y). El autor R.K. Kotnala, et al., 2015 [41] menciona que la anisotropía se ve afectada por la forma, tamaño de grano y los efectos electrostáticos en el cristal.

Una particularidad en los efectos magnéticos son los efectos relativistas originados del superintercambio. La densidad electrónica se ve afectada debido a los cambios de posición del espín. La magnitud de la anisotropía magnética depende la energía del campo del cristal y el acoplamiento espín-orbita.

Capítulo 1

La distancia de los átomos juega un rol importante en las propiedades magnéticas, esta interacción es conocida como intercambio electrónico. La interacción puede ocurrir por dos situaciones: **1)** intercambio intraatómico; en este fenómeno los momentos atómicos quedan determinados por los estados del espín (por ejemplo, los orbitales 3d en los MT). **2)** el intercambio entre átomos vecinos.

De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund, la distancia atómica y el rol de los electrones en su orbital específicamente en los MT, éstos al estar incompletos su energía $\partial U = \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}}\right)_T$ se modifica debido a las interacciones, por ejemplo, en los materiales antiferromagnéticos \vec{J} el valor de U tiende a ser negativo. Las interacciones de intercambio ocurren entre los aniones $A\vec{J} - B\vec{J}$ o entre iguales. Además, éstos se ven afectados por el ión O^{2-} haciendo que la estructura cristalina se vea afectada. El autor R.K. Kotnala, et al., 2015 [41] propone las modificaciones de la ferrita debido a las interacciones entre los iones y cationes que la componen.

La anisotropía magnética queda definida como la energía almacenada, ésta al desplazarse de dirección magnetocristalina se ve afectado \vec{J} . La anisotropía magnética es calculada mediante la teoría de Stoner y Wohlfarth usando la expresión [42]:

$$\text{Constante anisotropica} = \frac{H_C \times M_S}{0.96}$$

Este valor decrece con el incremento de la energía térmica, esta es una propiedad intrínseca de los materiales, e influye en otros parámetros magnéticos. Esas propiedades están influenciadas por la distribución del catión en su coordinación química (sitio O_h o D_{4h}), forma, tamaño del material [42].

Capítulo 1

Capítulo 1

Capítulo 2

Equipos experimentales.

1.5. Electrohilado (Electrospinning).

La técnica de electrospinning o electrohilado, ha sido ampliamente utilizada durante los últimos años, para la síntesis de nanomateriales, en especial fibras en escala micro y nanométrico para una gran diversidad de aplicaciones, en áreas como biotecnología, espintrónica, electrónica. La técnica se caracteriza por ser versátil y de fácil ensamble permitiendo procesar una gran variedad de polímeros, integrando en los últimos años cerámicos, semiconductores y dieléctricos [43].

El proceso de electrospinning utiliza fuerzas electrostáticas aplicadas a soluciones polares que contienen las sustancias precursoras, para la generación de fibras poliméricas nanométricas. Al aplicar un campo electrostático de alto voltaje, las gotas de polímero son sometidas a una inestabilidad eléctrica, formándose fibras al ser superada la tensión superficial de la gota de solución polimérica. Los parámetros a considerar para variar los diámetros de las fibras obtenidas son la distancia entre la aguja y el colector de fibras, así como el voltaje aplicado, incluso la aguja utilizada (diámetro y largo) [43],[44].

La solución polar final que contiene las sustancias precursoras se forma de dos soluciones iniciales. Una de ellas incluye un polímero polar como Polivinilpirrolidona (PVP) o polivinil alcohol (PVA), disuelto en un solvente como etanol o agua. La otra solución incluye las sustancias precursoras del material que se va a sintetizar, disueltas en

Capítulo 2

un solvente como agua o etanol. Ambas soluciones se mantienen en agitación el tiempo necesario para disolverlas totalmente y al final se combinan y se mantiene en agitación nuevamente. Esta solución final se vacía en una jeringa que actuará como un electrodo del sistema, ya que se conectará a un campo eléctrico suficientemente intenso, generado por la fuente del equipo, mientras que el otro electrodo será una placa de aluminio conectada al mismo campo, como se ilustra en la **Fig. 9**. Debido al campo eléctrico, la componente polar de la solución se polariza y es jalada por la placa, colocada a una distancia entre 10 y 15 cm. Este proceso implica que la tensión superficial se quiebre y se formen hilos poliméricos, conteniendo la solución total.

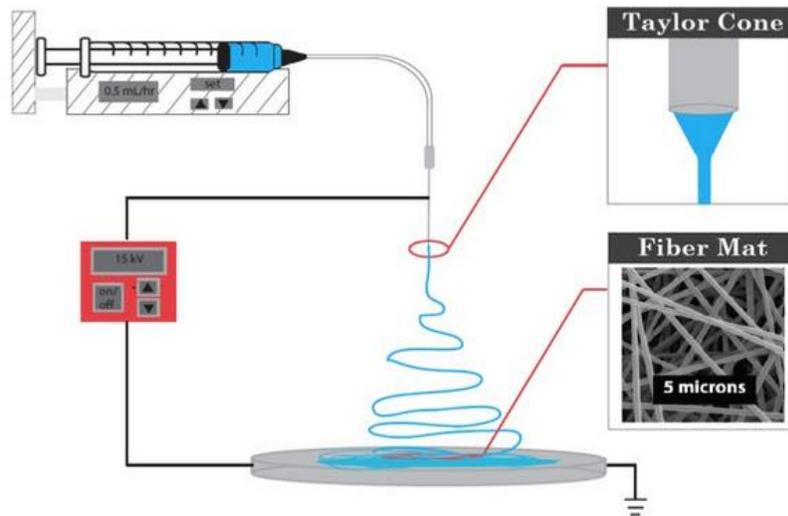


Figura 9. Esquema del método de Electrospinning.

En la **Fig. 9** se muestra el equipo empleado para la síntesis de las fibras poliméricas.



Figura 10. Equipo Nanobond estándar ubicado en el Laboratorio Batería Ión-Litio, CIMAV, Chihuahua.

1.6. Análisis Termogravimétrico.

Es una técnica de análisis térmico de descomposición de la masa en función de la temperatura [45].

Análisis termogravimétrico dinámico, es la técnica empleada en esta investigación, en que la muestra es sometida a un cambio de temperatura en una atmosfera controlada. Además, al análisis se complementa con la técnica de calometría diferencial de Barrido (DSC), asociada con la pérdida de masa. Esta prueba tiene como finalidad determinar los cambios de fase ocurridos durante el proceso. Ver **Figura 111.**, se puede apreciar las pérdidas en % en peso en los puntos a, b, c y d en función de la temperatura.

Capítulo 2

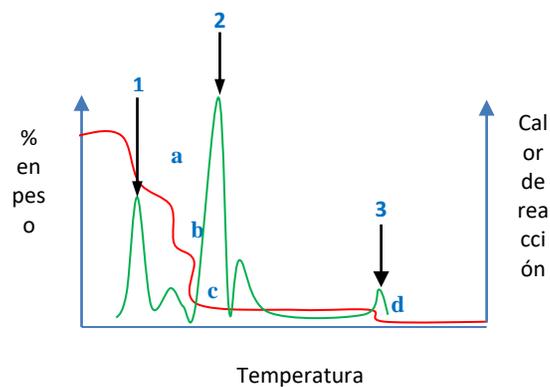


Figura 11. La línea roja indica la pérdida de % en peso en función de la temperatura indicados en los puntos a, b, c y d, mientras que la línea verde corresponde al calor de reacción (entalpía), indicadas con los números 1, 2 y 3.

El objetivo de la aplicación de esta técnica en este trabajo es encontrar un intervalo de calcinación del material para sintetizar las fibras semiconductoras.

En la **Fig. 12** se muestra el analizador térmico en el cual se puede caracterizar simultáneamente DSC/TGA, el equipo mide el flujo de calor y los cambios de peso en función de la temperatura en una atmósfera controlada.



Figura 12. Analizador térmico STD Q600 TA Instruments, CIMAV, Chihuahua.

1.7. Difracción de Rayos-X (XRD).

El análisis de difracción de rayos-X (DRX) de los materiales fue llevado a cabo a temperatura ambiente en un difractómetro automático Panalytical XPert PRO (modelo c) equipado con un detector X'Celerator que se muestra en la **Figura 13**, equipado con un monocromador de cuarzo ($\text{Cu-K}\alpha \lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) [37].



Figura 13. Equipo XPERT PRO de CIMAV, S.C - Chihuahua.

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible (nm) pero, esta con una longitud de onda más corta (\AA). Éstos son producto de acelerar un campo eléctrico muy fuerte que va desde los 30-40 kV a través de un blanco metálico (Molibdeno o cobre). Luego, interactúan con la materia alcanzando la misma frecuencia la radiación incidente generando nuevos frentes de onda de rayos X con la misma longitud de onda y frecuencia.

La técnica de difracción de rayos X actualmente se explica a través de la ley de Bragg, de acuerdo a ésta un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formado un ángulo θ , una parte del haz es dispersado por la capa de átomos de la superficie. La

porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde otra parte es dispersada, por lo que la tercera parte del haz inicial es dispersado. El efecto acumulativo de esta dispersión generada es la difracción del haz. La información obtenida del haz está asociada a los planos del cristal.

Cuando el haz pasa a través del cristal los electrones son dispersados o reflejados por los planos del cristal con índices de Miller hkl . De acuerdo con la ley de Bragg la interferencia constructiva entre los haces dispersados tiene lugar cuando:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (13)$$

En donde n es un número entero, es la longitud de onda de la fuente, por ejemplo, el $\text{Cu K}\alpha$ tiene una $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, d es la distancia entre los planos del cristal, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos difractados. Por tanto, se puede definir la ley de Bragg como la interferencia constructiva entre los planos difractados por los átomos a un ángulo dado [46].

1.7.1. Rietveld.

Los datos de difracción de rayos-x son adquiridos en un conteo mediante impulsos, a través de un ángulo 2θ . Además, la longitud de onda sobre la muestra variara, este fenómeno se explica a través de la ley de Bragg (ver **ec. 13**).

La intensidad se midió en 2θ , la cual se denomina como $y_{O,i}$, donde O son los datos observados e i es la intensidad medida. Para el análisis Rietveld se debe tener una incertidumbre de dichos datos, el cual se estima como $\sigma^2[y_{O,i}]$, el cual queda definido como el valor esperado. Por tanto, el conteo durante la caracterización de fotones o

neutrones, llegan al detector y son multiplicados para intensificar los conteos. Por tanto, los conteos serán expresados en función de la estimación de incertidumbre como se expresa en la **ec. 14** [46]:

$$y_{o,i} = \sigma^2[y_{o,i}] \quad (14)$$

El desarrollo de refinamiento Rietveld, se llevó a cabo en el año de 1969 por Hugo Rietveld [47], el objetivo principal fue corroborar la fase cristalina con respecto a las posiciones de Bragg. Así mismo, acuñó a este desarrollo la simetría de los picos, generando una estimación de los datos experimentales con respecto a los calculados (ver **ec. 15**). Sin embargo, la definición Rietveld se presenta como un valor residual de la optimización de los valores de intensidad experimental al cuadrado generando una estimación de desviación o incertidumbre estándar (χ^2), dicho residuo se define como S_y , el cual definirá al espectro de la siguiente manera:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_c)^2 \quad (15)$$

Donde w_i es la incertidumbre definida como $w_i = 1/\sigma^2[y_{o,i}]$, y_i los valores experimentales, y_c los valores simulados. Dichos valores serán optimizados para minimizar la suma ponderada de diferencia de cuadrados entre la intensidad observada y los valores calculados [46].

De la **ec. 14** con respecto a la **ec. 15** se puede deducir los conteos experimentales con respecto a los calculados, los detectores o fotomultiplicadores no son capaces de realizar el cálculo de incertidumbre [46].

1.7.2. Evaluación del modelo.

Una vez explicado el modelo adquirido en los espectros de difracción, y la base de cálculo definido en la **ec.13**, es necesario exponer el modelo de refinamiento Rietveld con respecto a los experimentales como significativa a su incertidumbre [46].

El análisis Rietveld intenta calcular las intensidades de los planos característicos de una estructura cristalina dada. Los valores de intensidad simulados $y_{c,i}$, donde c indica que se calculan a partir de datos experimentales. Estos datos serán optimizados con mínimos cuadrados, se puede expresar como en la **ec. 15** $\sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2$. A partir de este modelo, se han intentado realizar otras ponderaciones, los autores [46],[47],[48],[49][50], explican que las estimaciones discrepan, y se proponen otros modelos: 1) el **factor R de perfil ponderado** (R_{pw}), el cual se define como la raíz cuadrada de las intensidades ponderadas [46],[47],[48],[49][50]:

$$R_{pw}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2} \quad (16)$$

La aproximación en la ec. 4, esta ecuación es considerada en el software Fullprof Suite, dado que la sumatoria es igual a la incertidumbre entre el valor esperado, que dará como resultado uno [46]. El segundo modelo es el factor **R experimental** (R_{exp}), el cual se define como N, siendo éste el número de puntos experimentales entre la sumatoria de las intensidades observadas al cuadrado ver **ec. 17**:

$$R_{exp}^2 = N / \sum_i w_i (y_{o,i})^2 \quad (17)$$

Por lo que, esto indica que puede estimarse la χ^2 como el promedio de R_{wp}^2/R_{exp}^2 , y el valor será menor a medida que los puntos experimentales concuerden con los estimados [46],[47].

1.7.3. Función Pseudo-Voigt mediante Rietveld.

La función pseudo-Voigt se define como una función que integra a las funciones Gaussianas ($\Gamma_{Gaussian}$) y Lorentzianas ($\Gamma_{Lorentzian}$); las cuales se proponen en los perfiles de espectros de rayos-x y permiten conocer su resolución instrumental y tamaño de partícula. En la $\text{¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.}$, se muestra un ejemplo empleado en Fullprof Suite (versión Windows, 2020) calculado mediante la función Pseudo-Voigt. En dicho panel puede apreciarse la forma del pico y su simetría, así como los valores oscilantes de acuerdo al ajuste [51],[52].

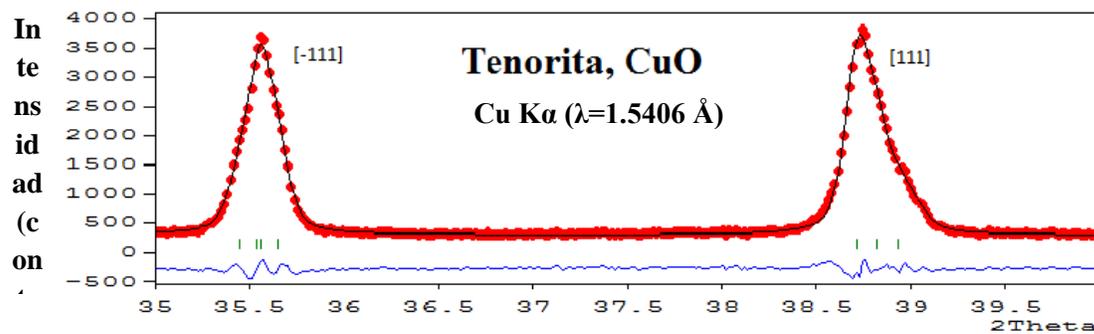


Figura 14. Se muestran los perfiles de los planos $[\bar{1}11]$ y $[111]$, en un espectro de tenorita mediante difracción de rayos-x, en donde la línea negra representa los datos experimentales y los puntos rojos los datos calculados, las líneas verdes representan las posiciones de Bragg. En donde sus valores de $\Gamma_{Gaussian} = 0.040$, y $\Gamma_{Lorentzian} = 0.052$ y una $\chi^2=3.0$.

1.7.4. Función Thompson Cox-Hasting Pseudo Voigt convolucionada con divergencia axial.

Empleando el software Fullprof suite mediante la función Thompson Cox-Hasting tiene como objetivo calcular el tamaño y geometría de la partícula de estudio, realizando ajustes en los perfiles de patrones de difracción. La versión actual del software Fullprof suite (Windows, versión 2020) desarrolla dichas iteraciones [51]. El proceso de cálculo requiere la normalización de las funciones Gaussianas (H_G) y Lorenzianas (H_L), ¿qué significa normalizar las funciones?, permite conocer el error instrumental de medición a través de la altura máxima del ancho del pico (FWHM), el cual permite conocer su resolución y por tanto afinidad en el cálculo, estas funciones se describen a continuación en la **ec. 18** y **ec. 19** [51]:

$$H_G^2 = \left(U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2(\alpha_D) \right) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (18)$$

$$H_L = \left(X + \xi D_{ST}(\alpha_D) \right) \tan \theta + \frac{[Y + F(\alpha_Z)]}{\cos \theta} \quad (19)$$

Los factores (U, W, X) estan relacionados con la refinación del patrón de difracción, Y, es el factor que se calcula para el tamaño de partícula, ξ es una variable que contribuye a la función Lorenziana (generalmente en el calculo funciona como una especie de mezclador). D y F son funciones analíticas [50],[51],[53].

1.8. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En la **Figura 15**, se muestra un microscopio de barrido electrónico (HITASHI, SU3500), de presión variable, que cuenta con un filamento de Tungsteno y trabaja a un voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, con una resolución 2.0 nm, así como una amplificación que va desde 4.5X a 25KX. Finalmente cuenta con detectores de electrones Secundarios, retrodispersados y un sistema de microanálisis EDS.

Mediante el SEM se adquieren imágenes de una muestra a partir de su interacción con un haz de electrones enfocado sobre la misma. La emisión de electrones secundarios (SE) ofrece información sobre la morfología superficial de la muestra. Los electrones retrodispersados (BSE) son aquellos que surgen al incidir el haz de electrones sobre la muestra con diferente brillantez en función de la composición química superficial, los cuales a diferencia de los SE ayudan a identificar fases. La espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (EDS), detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra.



Figura 15. Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI, SU3500, presión variable del Laboratorio Nacional de Nanotecnología – CIMAV, S.C.

1.9. Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM).

Con la técnica de microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM por sus siglas en inglés) la muestra a estudiar es iluminada mediante un haz de electrones. El microscopio provee información morfológica y cristalográfica de la muestra. El TEM está conformado por: fuente de emisión (W o LaB₆) o de emisión de campo dependiendo de la técnica, luego a través de la emisión termoiónica acelera los electrones con una diferencia de potencial de cientos de volts (ver **Figura 16**). Las lentes son imanes (no son de vidrio), dos de ellos funcionan como objetiva y condensadora, principalmente, pero hay muchos más componentes, como más lentes, aperturas, etc. Que ayudan a mejorar la imagen.

La iluminación con el haz de TEM, de acuerdo con el funcionamiento de la lente objetiva tenemos dos modos de operación del instrumento: en modo imagen y en modo difracción. Por otra parte, el haz de electrones al interactuar con la muestra genera otras radiaciones tales como: electrones secundarios, retrodispersados, electrones Auger, catodoluminiscencia, pero en especial rayos X característicos que son colectados por un detector EDS. Ésta última técnica permite hacer análisis elementales y una cuantificación.

Las imágenes TEM presentadas en este trabajo de tesis fueron obtenidas en un equipo HR-TEM (JEOL modelo 2200Fs, Japan). En la **Fig. 16** se muestra el funcionamiento general de operación.

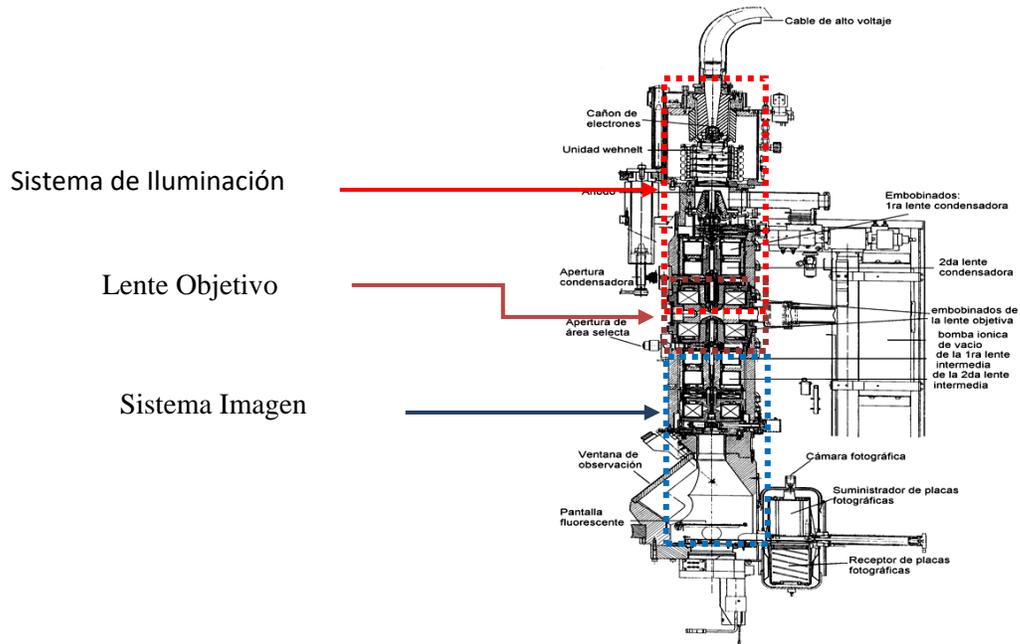


Figura 16. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

Las imágenes amplificadas de un objeto son el resultado de la luz empleada, ésta tiene ondas características dependiendo del voltaje empleado en el microscopio en la **Tabla I** se muestran los valores de λ en función del voltaje de trabajo en un equipo TEM. Por lo tanto, la resolución que se alcanza es mucho más alta de la que se puede obtener a través de un microscopio óptico.

Tabla I. Longitudes de Onda del electrón cuando está sometido a diferentes voltajes de aceleración.

kV	100	200	300	400
λ (Å)	0.0370	0.0251	0.0197	0.0164

1.10. Espectroscopías.

1.21.1. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

La técnica XPS se basa fundamentalmente en el efecto fotoeléctrico, descrita por primera vez por Heinrich Hertz en 1887 y posteriormente por Albert Einstein en 1905. La técnica se desarrolló ampliamente en los años 60's por el grupo del físico K. Siegbahn, esto le valió el premio nobel en 1982. Esta caracterización K. Siegbahn decidió llamarla como espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA). Sin embargo, este nombre fue demasiado general y actualmente también se le conoce como XPS.

El efecto fotoeléctrico consiste en la emisión de rayos X (fotones, éstos tienen una energía característica determinada por la frecuencia de radiación electromagnética) impactando sobre un material, esto permite movilizar sus electrones. Por otra parte, si un electrón absorbe la energía de un fotón y este tiene más energía que la función de trabajo, el electrón sale disparado (ver **Fig. 17**).

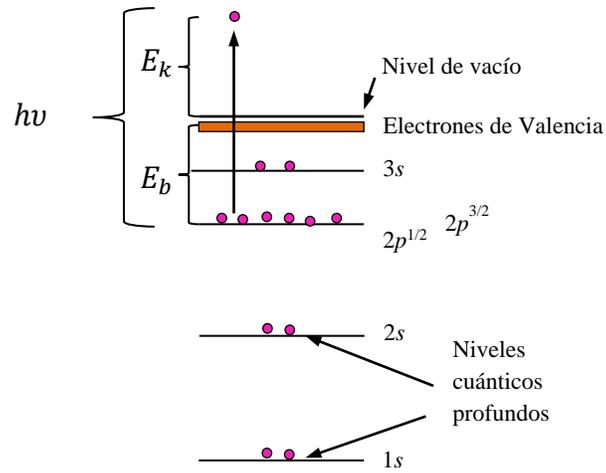


Figura 17. Efecto fotoeléctrico a través de una fuente de radiación de rayos X, el efecto se esquematiza sacando electrones de los niveles energéticos característicos de los átomos (E_k) (el diagrama se basó en la referencia [54]).

Una manera simple de describir el efecto fotoeléctrico se puede apreciar en la **Figura 17**, en donde el electrón arrancado de los niveles profundos del átomo ($1s$, $2s$, $2p$) procede de la energía con que emite la fuente los fotones salgan el nivel de vacío (ver **Fig. 19**).

Es una técnica de caracterización que proporciona información física y química de una superficie sólida. Se basa en emitir desde una fuente rayos X ($Mg K\alpha$ o $Al K\alpha$) de una energía conocida ($Al-K\alpha$, 1486.7 eV) que interactúan con átomos, generando fotoelectrones vía efecto fotoeléctrico. La energía cinética del electrón emitido (E_k) es medida por un fotomultiplicador (Channeltrones) del equipo y la energía de enlace del átomo (E_b) de la muestra:

Capítulo 2

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_{sp} \quad (20)$$

Donde Φ_{sp} es la función de trabajo del espectrómetro, $h\nu$ energía del fotón de rayos X, E_k energía cinética del electrón emitido y E_b energía de enlace.

La **Fig. 18** muestra el equipo XPS ESCALAB 250Xi Thermoscientific™ con una fuente monocromática Al – K α , consta de un analizador con 7 channeltrones, dos cámaras de vacío que consta de bombas: iónica y ultra alto vacío (UHV). También incluye otros analizadores como: SEM y UPS (ultraviolet Photoelectronic Spectroscopy). Además, opera a altas energías hasta 1200 eV, con una resolución de hasta 0.01 eV.



Figura 18. Equipo XPS ESCALAB 250Xi Thermoscientific™, CIMAV-Monterrey, S.C.

Los electrones que salen de los niveles profundos son detectados por un analizador (channelectron) y posteriormente forman un espectro con la energía de enlace de donde salió; es decir, que la resta de la energía de enlace a la energía de la fuente será igual a la energía cinética del electrón como anteriormente se describió. Los espectros muestran de

manera cualitativa qué elementos están presentes. Por lo anterior se dice que mide un SURVEY lo que es una inspección en el material. Por ejemplo la

Figura 19 muestra el espectro de Hf_2O_3 .

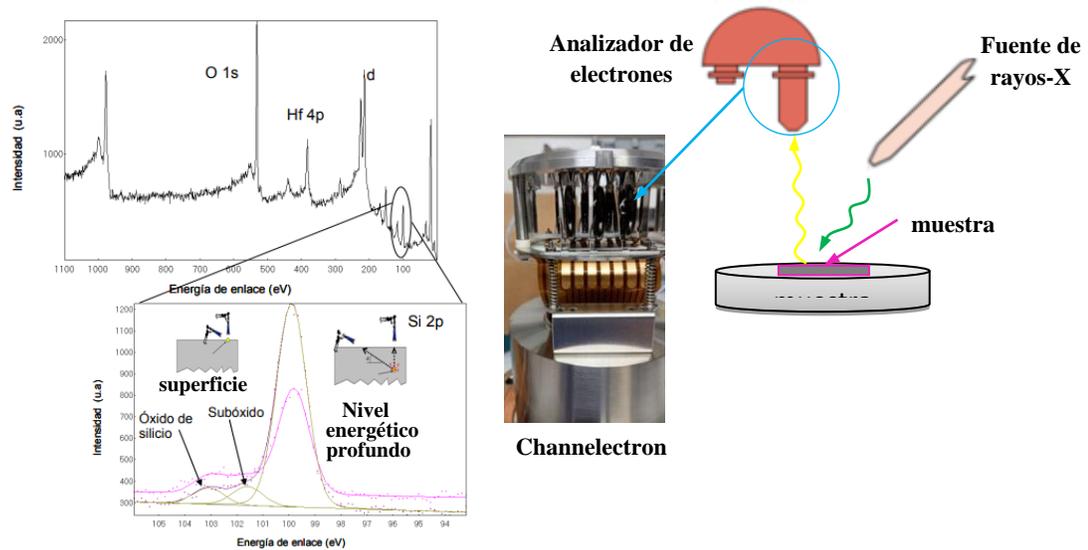


Figura 19. Espectro SURVEY de Hf_2O_3 sustraído con una fuente monocromática de $\text{Al K}\alpha$. Además se aprecia el espectro de alta resolución Si 2p. Por otra parte, se esquematiza el proceso de fotoemisión de los electrones obtenidos de la muestra a partir de una radiación de rayos-X [54,55].

Al incrementar la resolución de barrido en la muestra se obtienen los orbitales más intensos que se analizaron en el SURVEY (ver **Fig. 19**).

1.21.2. CTM4XAS (Transferencia de Carga Múltiple para Espectroscopia de Absorción de Rayos - X).

El análisis mediante el software CTM4XAS (versión 5.5), se basa en resolver datos cuánticos a través de la teoría funcional de la densidad (DFT), y la función Hartree-Fock, para calcular el entronque espín-órbita. En la **Figura 20** se muestra el programa en donde se realizan espectros teóricos XPS.

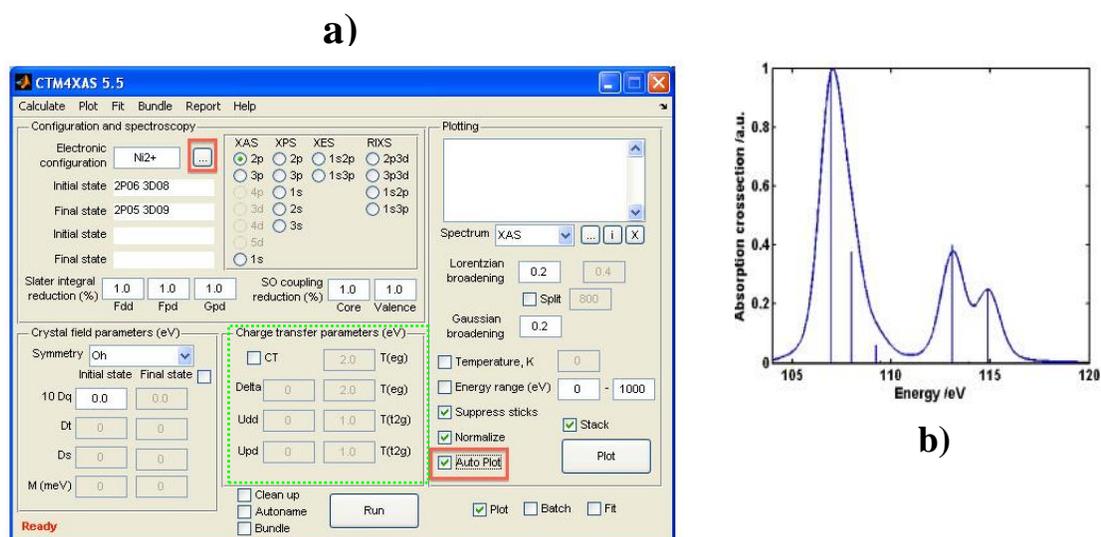


Figura 20. Software CTM4XAS, en el panel de la izquierda **a)** se muestra cómo se asignan los parámetros requeridos para calcular: configuración electrónica, tipo de espectroscopia, simetría, ancho y alto de picos (FWHM), transferencia de carga. En el panel de la derecha **b)** se muestra un espectro $2p$ con su estructura múltiple resultado de **a)**.

El cálculo consiste en determinar la energía final del orbital a tratar mediante tres primicias: **a) múltiplete atómico**. El término hace alusión al efecto de la correlación de los electrones fuertemente correlacionados, por lo que, se emplea la ecuación de Schrödinger para determinar la energía mínima. Además, se obtienen las relaciones e-e e interacción espín-órbita. Este apartado tiene un interés especial en éste último término debido a las interacciones mencionadas, resolviéndose mediante la matriz Hartree-Fock (ver referencias [27,56]). **b) campo cristalino**. Éste último brinda información de la localización del

Capítulo 2

electrón empleando la simetría del átomo tratado. Además, el cálculo considera al entorno del electrón a través de un potencial. Éste se describe como una expansión en serie de armónicos esféricos. **c) transferencia de carga.** Se refiere a los efectos de las fluctuaciones de carga en los estados energéticos, en el cual se considera una única configuración de estados inicial y final ($3d^n \rightarrow 3d^{n+1}L$). Estos tres fenómenos (**a**, **b** y **c**) se generan a partir de las interacciones $e - e$ (electrón - electrón), core - hole, los cuales a su vez dan información electrónica de la relación espín - órbita, mediante los funcionales mencionados. Por otra parte, el efecto múltiplete brinda información de los electrones de valencia y el core - hole (generado por el efecto fotoeléctrico). Además, en los MT el borde $3d$ ($L_{2,3}$) es el más importante debido al electrón desapareado, el cual da características electrónicas [56,57]. Frank de Groot y Akio Kotani, 2008, resaltan que una de las primicias de XPS es la absorción de los electrones en la BV y el efecto core - hole, debido a esto el borde $L_{2,3}$ es importante debido a la transición $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$, debido a dicha absorción el efecto múltiplete se ve afectado en los niveles más profundos $2p$, $3s$ o $3p$ [56,58].

La diferencia de tamaños de la estructura múltiplete es explicada a partir del entronque espín-órbita, por ejemplo, cuando tienen la misma energía se expresa como $(2L+1)(2L+1)$ veces degenerado, en donde L es el momento total del orbital, l es el momento angular inicial del orbital. Sin embargo, en los cálculos que realizan los funcionales la estructura múltiplete presenta una división en energía según su J (momento angular total) con una degeneración de $2J+1$ [57].

El proceso de cálculo emplea datos empíricos: un parámetro de reducción de la integral de Slater, el cual se refiere a la configuración final de la estructura electrónica calculada. El

campo cristalino (10 Dq) indicaría la separación de e_g y t_{2g} . Δ (energía de transferencia de carga) se refiere a la energía promedio para el orbital $3d$, U_{dd} (the core hole potential) es la energía transferida a un hueco (estado desocupado) y U_{pd} (Hubbard) es un potencial relacionado con la fluctuación de cargas en el orbital $3d$. Además se fijan los valores de la Lorentzian y Gaussian tomados de alguna base de datos [56].

Por otra parte, K. Okada y A. Kotani, 1990 estudiaron tres óxidos de Cu mediante cálculos de aproximación mediante un Hamiltoniano proponiendo la energía del ion libre (Cu) y el hueco (repulsión electrónica debido a su átomo vecino O $2p$) en la BV, ligando el nivel energético Cu $2p^6 3d^9 4s^2$ y su estado final $3d^8 L$ (donde L denota el hueco y la relación con el O $2p$). En particular, este espectro ha sido discutido por varios autores debido a la importancia de la interacción Coulombiana, entronque espín-orbita y el efecto de apantallamiento screening.

1.11. Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS).

La técnica se basa en la interacción del haz de electrones sobre un espécimen. Esta brinda información sobre la estructura: eléctrica, óptica, electrónica, principalmente.

La espectroscopía EELS se realiza en el entorno del TEM, un haz de electrones se acelera a energías típicamente entre 100 keV y 1 MeV. El haz de electrones se transmite a través de una muestra de material (normalmente menos de 50 nm de espesor), esta técnica brinda el análisis de distribución de las energías de los electrones que han interactuado con la muestra. La dispersión genera tres pérdidas, clasificadas como: pérdida zero, pérdida de baja energía y pérdida de alta energía (ver **Figura 21**) [59].

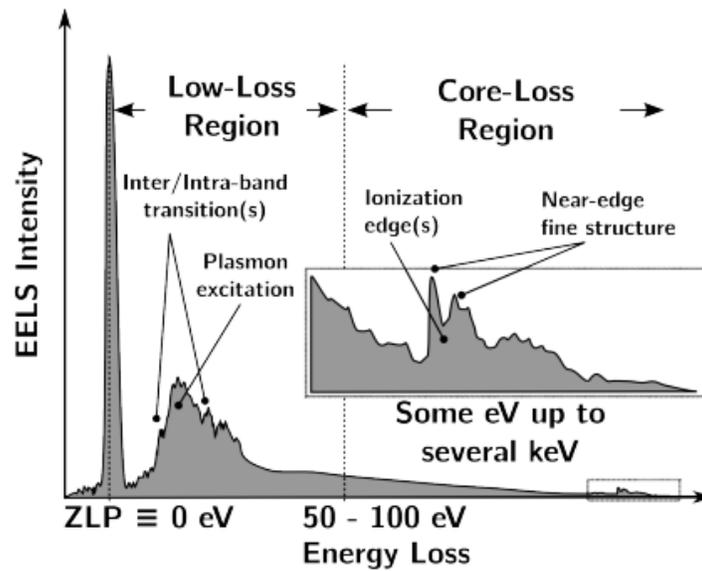


Figura 21. Espectros EELS obtenido del proceso interactivo del electrón de la fuente con los electrones del material. El espectro muestra las diferentes regiones de pérdida de energía. Pico cero (ZLP), región de baja energía (Low-Loss Region) y región de alta energía (Core-Loss Region) Esta imagen fue tomada de la referencia [60].

El haz de electrones después de interactuar con la muestra es recibido por un prisma magnético (ver **Fig. 22-b**) que los clasifica de acuerdo con sus energías.

En la **Fig. 22** se muestra un equipo TEM Titan G2 60-300, acoplado el espectroscopio Gatan Tridem 866 ERS, con corrección de sonda. Este instrumento está equipado con un monocromador con filtro Wien, que mejora la resolución energética en EELS hasta el rango sub-eV. Este equipo fue empleado para analizar la región de baja (VEELS) y alta energía, bordes de ionización, principalmente (ver **sección 2.7**).

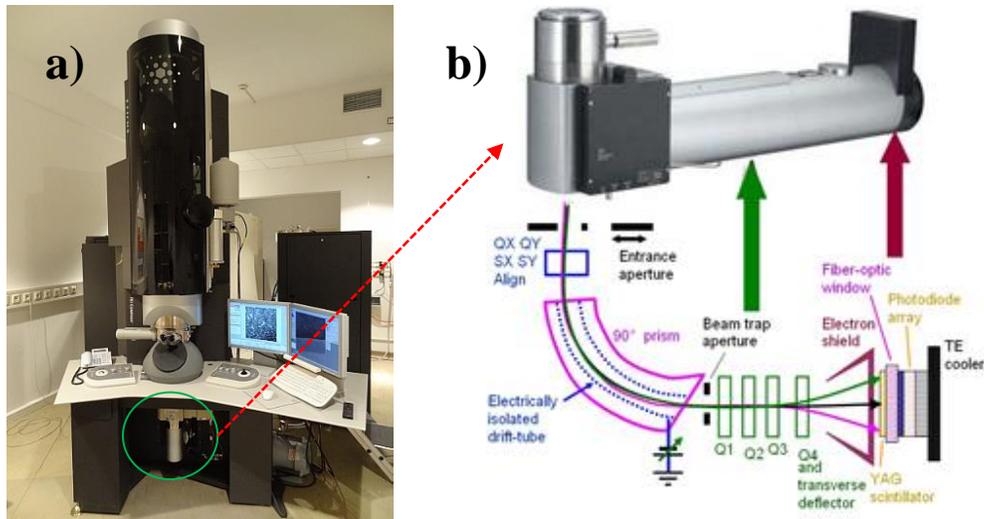


Figura 22. a) microscopio Titan 60-300 FEI, acoplado al espectroscopio Gatan Tridiem 866ERS (b), Barcelona, España.

1.12. Caracterización Magnética.

Se empleó un equipo MPMS SQUID (Dispositivo de interferencia superconductor) VSM (Magnetometría de Muestra Vibrante), de Quantum Design, operado en un intervalo de campo magnético de -10 kOe a 10 kOe, a 300 K. La muestra para analizar se somete a un campo magnético constante H , generado por sus electroimanes experimentando una vibración a una frecuencia constante produciéndose una fuerza electromagnética (FEM), la cual es proporcionada por el equipo. Este equipo relaciona la razón de cambio de flujo magnético a través de una bobina, con la magnitud FEM en la bobina (Ley de Faraday) [14].

Además de las pruebas de magnetización, se empleó la prueba de ZFC (enfriamiento en campo magnético cero) y FC (enfriamiento con campo magnético aplicado), teniendo como objetivo medir el cambio del campo magnético en función de la temperatura a un campo constante (10 kOe), para estudiar su comportamiento.

Capítulo 2

El equipo MPMS VSM-SQUID se muestra en la **Figura 23**, cuenta con una varilla de fibra de carbono con un diámetro aproximadamente de 9 mm en donde se coloca la muestra. El portamuestras se localiza entre dos bobinas de cobre y al aplicar el campo magnético se crea un flujo magnético. La caracterización consiste en hacer vibrar la muestra a una frecuencia constante, lo que da como resultado un cambio en el flujo magnético a través de las bobinas. Un SQUID VSM detecta el flujo a través de un dispositivo de interferencia cuántica superconductor con una sensibilidad de 10^{-8} emu. Puede medir temperaturas entre 1.8 K y 1000 K con campos magnéticos ($-6T \leq \mu_0 H \leq 6T$), (ver **Figura 23**) [61].

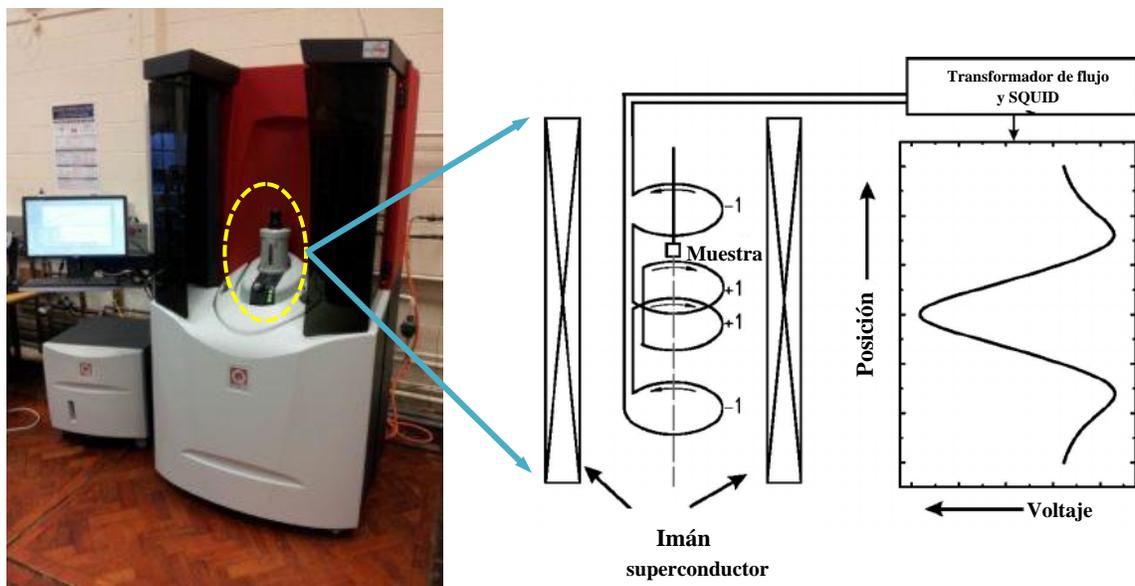


Figura 23. A la izquierda se muestra el magnetómetro SQUID VSM. Por otra parte la figura de la derecha muestra el esquema interno del equipo, la geometría de la bobina de captación de señal del efecto magnético en la muestra y la respuesta de la dirección del campo magnético aplicado en un magnetómetro MPMS SQUID [61]. Monterrey, N.L. CIIDIT.

Justificación.

La miniaturización y eficiencia de los dispositivos electrónicos es una tendencia que se ha convertido actualmente en una necesidad tecnológica, ya que ha permitido que los dispositivos sean de fácil transporte y el empleo de menos cantidad de materiales. Los nanomateriales pueden acercarnos a miniaturizar y mejorar eficiencia en fenómenos donde la cantidad de área es importante, debido a su alta relación área/volumen, en particular los del tipo 1D, como es el caso de las nanofibras. Es importante conocer estos materiales en varios aspectos, por lo que la propuesta en este trabajo fue hacer estudios electrónicos que incluyan los aspectos magnéticos (superparamagnetismo, paramagnetismo), óptico (band gap), otros como son los estados de valencia, transferencia de carga, recombinación, entre otros. Conocer estas propiedades en particular de las nanofibras de CuO y su dopado con Mn ampliará el conocimiento sobre este material especialmente en 1D.

El CuO es un material relevante en particular como material optoelectrónico, catalizador, celdas solares, etc. Un estudio como el propuesto, permitirá conocerlo más como un material 1D, en forma de nanofibras.

El paramagnetismo y superparamagnetismo han sido identificados en otras nanoestructuras de CuO (II) (Hongwei Qin, et al., 2010, R. A. Borzi, et al., 2001) [2,62], por lo que se espera que también existan en las nanofibras del mismo material para conocer sus parámetros.

Hipótesis.

Es posible sintetizar por el método de electrospinning nanofibras de óxido de cobre (II) puras y dopadas con Mn, que presentarán fenómenos como paramagnetismo o superparamagnetismo, un band gap de estos nanomateriales, y otras propiedades como transferencia de carga, estados de valencia, entre otras.

Objetivo General.

Sintetizar mediante el método de electrospinning nanofibras de CuO puro y dopadas con Mn, para estudiar sus propiedades magnéticas, eléctricas y su band gap.

Objetivos Particulares.

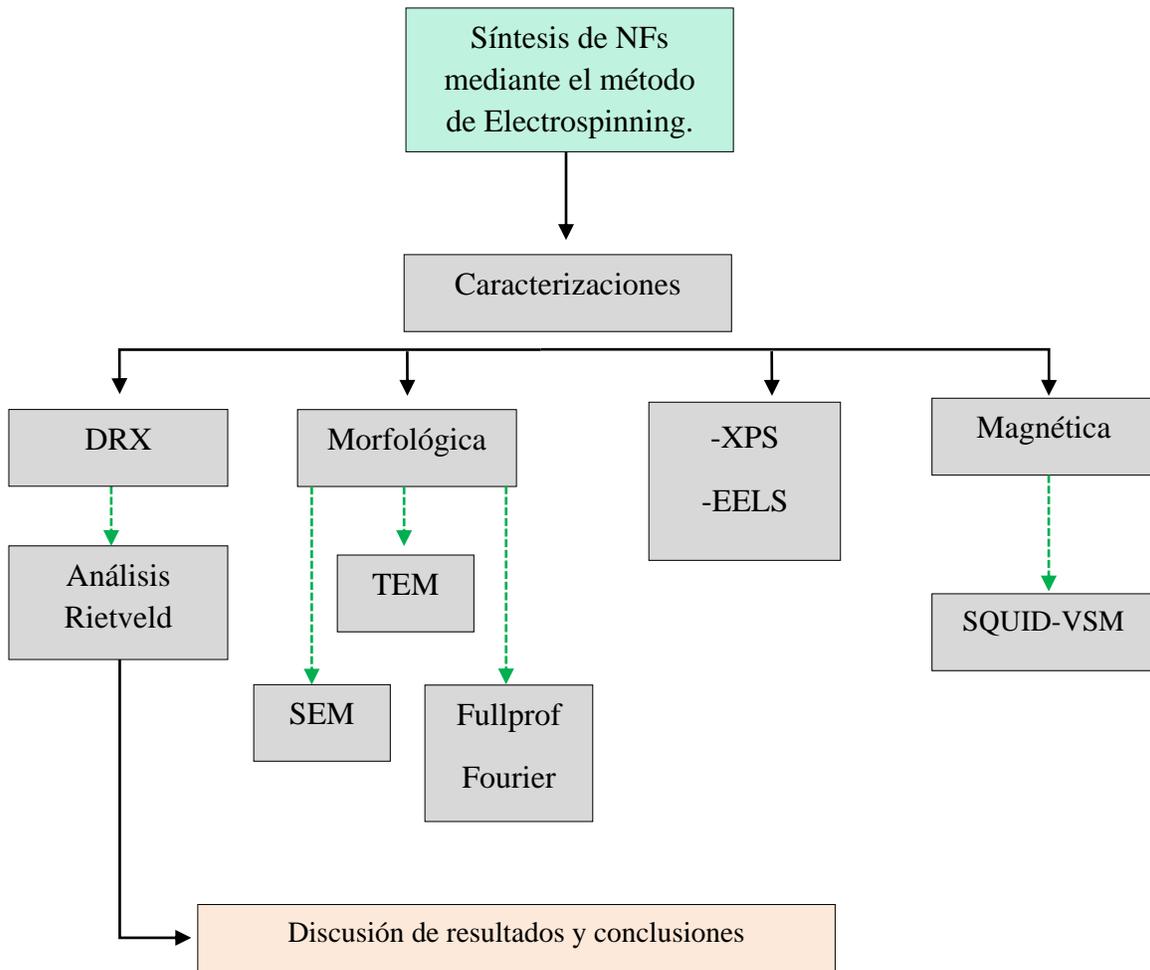
1. Establecer las condiciones de síntesis por electrospinning de las nanofibras poliméricas.
2. Determinar si la morfología corresponde a nanofibras, mediante SEM.
3. Con la técnica TGA – DSC, conocer las temperaturas de calcinación para obtener la fase de CuO y sus dopados con Mn.
4. Comprobar mediante la técnica DRX la presencia de la fase esperada, así como analizar el efecto del Mn.
5. Comparar la forma geométrica de las partículas obtenidas por el software Fullprof y las que forman las nanofibras experimentales mediante HRTEM.
6. Corroborar la morfología de nanofibras a través del HRTEM del material calcinado, y calcular el tamaño promedio de partícula con el programa ImageJ.

Capítulo 2

7. Conocer, empleando XPS, las siguientes características: la energía de enlace, transferencia de carga, así como las vacancias de oxígeno presentes en los óxidos de estudio.
8. Determinar los E_g mediante la técnica EELS por el método diferencial y comparar con el resultado de UV-Vis mediante el método Tauc.
9. A través de los estudios magnéticos (VSM-SQUID), determinar los comportamientos magnéticos (paramagnetismo y superparamagnetismo) presentes en el material sintetizado.

Capítulo 2

Metodología Experimental.



2.1. Síntesis de fibras poliméricas por el equipo de electrospinning.

Para la síntesis de fibras poliméricas mediante el método de electrospinning, se emplearon los siguientes reactivos:

1. PVA (alta pureza, 130,000 Da, Sigma Aldrich)
2. Agua tri-destilada (1.1 $\mu\text{ohms/cm}$, J. T. Baker)
3. Acetato de Cobre II (99.6% de pureza, Sigma Aldrich)
4. Acetato de Manganeso II (99.6% de pureza)

La solución polimérica de PVA al 8.0% se realizó pesando 8.0 gr de este en agua tri-destilada a 100 °C con una agitación constante a 100 rpm durante 24 horas.

Para la solución polimérica de acetato de cobre II, se pesó 1.0 gr de este que se agregó sobre 2 ml de agua tri-destilada a 50 °C y se dejó agitando por 2 horas. Finalmente se añadieron 10 gr de PVA y se dejó agitando por 24 horas toda la solución.

Las soluciones poliméricas de acetato de cobre II dopadas con acetato de Mn II (1.0%, 2.5%, y 10.0%) fueron preparadas con 1.0 gr de acetato de cobre II disuelto en 2 ml de agua tri-destilada, luego según el porcentaje a dopar se añadió a la solución:

- a) 0.001 gr de acetato de Mn II – 1.0%
- b) 0.0025 gr de acetato de Mn II – 2.5%
- c) 0.01 gr de acetato de Mn II – 10.0%

Capítulo 2

A la solución terminada de acetato de cobre II y su dopado se añadieron 10 gr de PVA agitándose a 100 °C durante 24 horas.

La **Tabla I** presenta los nombres de las muestras poliméricas y el nombre que llevarán una vez calcinadas, respectivamente.

Finalmente, las soluciones poliméricas se colocaron en una jeringa de 10 ml conectada a una manguera para dosificar cada solución mediante una aguja del número 22. Los parámetros empleados en la bomba fueron de 0.3 ml/hr y la distancia de la aguja al plato colector fue de 20 cm.

Tabla I. Asignación de muestras sintetizadas mediante el método de electrospinning.

Muestra polimérica	solución Química	Muestra Calcinada
A	acetato de Cu (II)+H ₂ O	A-NFs
B	Dopada con Mn al 1.0%	B-NFs
C	Dopada con Mn al 2.5%	C-NFs
D	Dopada con Mn al 10.0%	E-NFs
Las muestras poliméricas (B-E) fueron tratadas con acetato de Cu (II) + H ₂ O		

2.2. Caracterizaciones y métodos computacionales.

2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La muestra utilizada fue un trozo de aluminio de un área de 1 cm², tomado de la hoja colectora, utilizada como electrodo del electrospinning, tanto para las fibras puras, como para las dopada y se obtuvieron del SEM Hitachi SU3500 equipment micrografías para comprobar que se obtuvo material en forma de fibras.

2.2.2. Análisis TGA – DSC.

El análisis TGA-DSC, tuvo como objetivo mostrar las reacciones químicas con su distribución en peso con relación al calor de reacción (entropía).

Se realizó una prueba simultánea térmica diferencial termogravimétrica (TGA-DSC), mediante el equipo SDT-TGA Q600 de la marca TA instruments, a través de aire y una rampa de 10°C/min, con un rango de 25 °C a 1000 °C, colocando 0.25 mg del material sintetizado en un portamuestras del equipo, para determinar la temperatura de calcinación de los compuestos de estudio.

2.2.3. Caracterización Estructural y Análisis DRX.

La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro X'Pert Pro, equipado con un detector X'Celerator. Los patrones de difracción se tomaron en un intervalo $2\theta=30^{\circ}$ - 65° usando un tamaño de paso de 0.05 s^{-1} con una fuente de radiación Cu – $K\alpha$ $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$.

Para determinar el tamaño de partícula y microtensiones se procesaron los datos XRD mediante una función Gauss en el software OriginPro 8.6, a partir de la ecuación de Debye – Scherrer [46,47,51,63].

A partir de los parámetros red obtenidos de la caracterización de DRX, se emplearon para el refinamiento Rietveld (mínimos cuadrados) en el software Fullprof suite y GFourier [47].

2.2.3. Microscopía de Alta Resolución Electrónica de Trasmisión (HR-TEM) en el modo STEM.

Las muestras sintetizadas fueron dispersadas a 10 mgL^{-1} de isopropanol durante 20 min, luego fueron depositadas en una rejilla de níquel de 3 mm de diámetro, con membrana de carbón.

Las micrografías de BF-HR-STEM, fueron obtenidas en el equipo JEOL – JEM – 2200FS operado a 200 kV. Adicionalmente se empleó el software JImage para determinar la distribución del tamaño promedio de las partículas, introduciendo las micrografías y calibrando cada una. De esta manera se construyó un histograma mediante una función Log Normal [c].

2.2.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

El estudio mediante XPS se obtuvo mediante los parámetros de: energía de barrido 10 eV, resolución 0.1 eV, tiempo de permanencia 200 mseg, 40 escaneos de barrido por espectro y un ángulo de 90° . La fuente monocromática empleada fue de Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$).

Las nanofibras fueron depositadas sobre una cinta de grafito, adherida al portamuestras del equipo XPS, se introdujo a la precámara llevada a una presión de vacío por 10^{-6} Torr, y finalmente a la cámara de análisis a una presión de 10^{-10} Torr.

El análisis de picos de los espectros obtenidos se ajustaron empleando el software AAnalyzer® mediante funciones Gaussianas y Lorentzianas; las cuales fueron

deconvolucionadas a través de un Shirley tipo SVSC (Shirley-Vegh-Salvi-Castle) para los espectros de alta resolución de Cu $2p$, además se empleó el método de bloques (consiste en asignar valores individuales a cada pico, es decir no es acumulativo), también para el caso del O $1s$ se aplicó una línea Slope. Los datos colectados fueron tratados a través del software Origin Pro 8.6 [63].

Para calcular la composición química de las nanofibras se empleó un modelo esférico que toma en cuenta el efecto de atenuación del electrón (λ), en relación con esto M. Bravo-Sánchez, et. al., 2017 y D. German-Cabrera, et. al., 2016, relacionan el factor λ para materiales 2D como el efecto de las interacciones del electrón con los átomos del material, afectando de esta manera la E_b [64,65]

2.2.5. CTM4XAS.

En este trabajo se empleó el software CTM4XAS, el cálculo permite determinar la estructura multiplete para el espectro Cu $2p$. El procedimiento de cálculo consistió en elegir el elemento Cu con valencia $2+$, luego la opción XPS $2p$. Al elegir XPS, la marca de transferencia de carga se activa automáticamente. Además, se seleccionó las opciones de stacks (estructura multiplete). Para determinar con precisión el espectro teórico se optó por elegir una simetría tetraedral. El espectro obtenido del cálculo se calibró a 933.60 eV para comparar los espectros de estudio en este trabajo de investigación [66].

Con los datos obtenidos del refinamiento Rietveld se realizó el estudio de la densidad electrónica con la estructura cristalina obtenida de esta. Los parámetros obtenidos del plano c , de los cuales se graficaron en el software Origin Pro 8.6 [63].

2.2.6. Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS).

El estudio de las nanofibras mediante la espectroscopía EELS, se llevó a cabo en un espectrómetro Gatan (Tridiem 866 ERS), acoplado a un microscopio electrónico de transmisión Titan G2 60-300. Se empleó un monocromador Wien para corregir el haz de electrones, las condiciones de operación se llevaron a cabo a 200 kV, el ángulo de recogida fue de 17 mrad (correspondiente a un haz paralelo $\alpha=0$ mrad), en modo de difracción a 0.05 eV/Channel, un paso de 5.0 nm y 2.0 s por pixel.

A través del método de espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia (VEELS), y empleando un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM), los espectros A-NFs y C-NFs se ajustaron al centro del pico de pérdida cero (calibración de energía), mediante la función asimétrica Pearson VII para calcular la resolución, dicho cálculo se llevará a cabo mediante el software Origin Pro 8.6 [63].

Las muestras analizadas fueron las que se emplearon en TEM (ver **sección 2.2.5**). Por otra parte, los datos obtenidos fueron tratados en el software DigitalMicrograph en donde fueron sustraídos los ruidos de la medición. También, se obtuvo la función dieléctrica y la función pérdida mediante el análisis Kramers- Kronig, principalmente. Para quitar el efecto relativista fueron tratados a través de un método de diferencias se trabajaron con ángulos de: $\beta_1 = 17.3$ mrad y $\beta_2 = 9.1$ mrad, es decir, se restaron dos espectros tomados con diferentes ángulos. Este método es usado para determinar el bandgap [67].

Por otra parte, se ha calculado el valor del espesor de las muestras mediante el método Log-ratio (absoluto, con espesor relativo), tomando en cuenta la **ec. 5.4** de Egerton, 2009 [68], a partir de los parámetros de: haz de energía de electrones E_0 (kV), el ángulo de

Capítulo 2

recolección efectivo (β), y el número atómico efectivo Z_{eff} . Además, tomar en cuenta $t = \lambda/0.75$, en donde λ es un factor de atenuación del electrón sobre la muestra (valor estadístico, dicho se valor se toma de un gráfico propuesto por el autor Egerton, 2009) [68]. Para la obtención del single scattering distribution (SSD) se analizó mediante la función Fourier a través de la siguiente ecuación:

$$S(E) = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right) \ln \left(1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E} \right)^2 \right) \quad (21)$$

Donde I_0 es la intensidad del haz zero-loss, t es el grosor de la muestra, v es la velocidad del electron incidente, β es el semi-ángulo de colección, a_0 es el radio de Bohr, m_0 es la masa en reposo del electrón y θ_E es el ángulo de dispersión característico para la pérdida de energía [69].

Para obtener la función perdida de electrones (ELF) fue a partir del SSD empleando Kramers-Kronig (Egerton, 2009) [68] dada por:

$$1 - \frac{1}{n^2} = \frac{2}{\pi} \int \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(E)} \right] \frac{dE}{E} = \frac{2}{\pi} \int [\text{scale_Factor} \times \text{SSD}] \frac{dE}{E} \quad (22)$$

Se determinó el factor de escala usando el índice refractivo de CuO (2.3). Después se determinó la función real de la función dieléctrica, $\text{Re}[1/\varepsilon(E)]$, obtenida experimentalmente de la función pérdida, $\text{Im}[-1/\varepsilon(E)]$, empleando la transformación Kramers-Kronig

$$\text{Re} \left[\frac{1}{\varepsilon(E)} \right] = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(E')} \right] \frac{E' dE'}{E'^2 - E^2} \quad (23)$$

Donde P denota la parte integral de Cauchy (es una ponderación para corregir cualquier desequilibrio en los datos de la muestra). Finalmente, la función dieléctrica compleja ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$), ε_1 y ε_2 , fue obtenida de la relación $\text{Re}[1/\varepsilon(E)]$ y $\text{Im}[-1/\varepsilon(E)]$ [69].

Capítulo 2

Para distinguir las transiciones interbanda a partir de la función imaginaria, de acuerdo a la ecuación (Egerton, 2009, G. Herrera-Pérez et al., 2021) [67,68]:

$$J_{CV} = J_{cv1} + i J_{cv2} = \frac{m_0^2 E^2}{e^2 \hbar^2 8\pi^2} i(\varepsilon_2(E) + i\varepsilon_1(E)) \quad (24)$$

Donde m_0 es la masa del electron, e es la carga y E es la energía, $J_{CV} = \text{Re}[J_{CV}]$ es la función conjunta de densidad de estados, estas proporcionan las transiciones inter-bandas obtenidos de la parte imaginaria de la función dieléctrica.

Como método comparativo a la función dieléctrica compleja y la función conjunta de estados se han calculado éstas a través del software Materials Studio 7.0, a través del programa CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) en el Clúster CIMAV, Chih., México mediante 8 núcleos en el servidor Xeon10. Esto fue posible empleando una estructura cristalina P1, posiciones atómicas de Cu (0.25, 0.25, 0) y O (0, 0.4185, 0.25), se procedió a optimizar la estructura y energizarla mediante el método GGA (Aproximación de gradiente generalizado) y el funcional PBE (Perdew Burke Ernzerhof). La convergencia se situó a $2 \cdot 10^{-5} \text{ eV/átomo}$, la fuerza sobre el átomo 0.01 eV/Å , la tensión sobre el átomo de menos de 0.02 GPa y el máximo desplazamiento atómico no más de $5 \cdot 10^{-4} \text{ Å}$. El intercambio de electrones de la energía de correlación se trató en el marco de GGA usando PBE, así como un potencial U (6.5 eV, 7.0 eV y 7.5 eV) como método de corrección en la banda prohibida, el corte de la energía del conjunto de base de onda plana se eligió a 500 eV. Se fijaron las direcciones sobre la zona de Brillouin (BZ) mediante el método Monkhorst-Pack con una malla (puntos k) de $8 \times 8 \times 8$. Además, el criterio de convergencia para la energía total se fijó con una tolerancia del campo autoconsistente (SCF) a $2 \cdot 10^{-6} \text{ eV/átomo}$. Para el cálculo del momento magnético se consideró el espín polarizado

(sin giro). Los valores de DOS (densidad de estados) fueron tomados de los cálculos sugeridos por el autor H. Absike, et. al., 2018 [70].

2.2.7 Espectroscopía UV-Vis.

Las propiedades ópticas se analizaron mediante un espectroscopio Raman en el cual se midieron las energías de las A-NFs, C-NFs y la comercial. El equipo de medición es un Horiba Jovinyvon modelo Olympus bx41, empleándose un haz de 610 nm para medir la energía de absorción. Las muestras fueron dispersadas en isopropanol. Para estimar el valor de la brecha prohibida (bandgap) empleando el método Tauc. Los valores fueron obtenidos de emplear la ecuación $\alpha E_{\text{photon}} = K(E_{\text{photon}} - E_g)^{1/2}$. Donde α es el coeficiente de absorción, E_{photon} es la energía discreta del fotón, K es una constante (según el tipo de bandgap: directo o indirecto, $1/2$ ó $3/4$, respectivamente), y E_g es la energía de bandgap.

2.2.8. Magnetización VSM-SQUID.

Las características magnéticas de las NFs se analizaron mediante medidas dependientes del campo aplicado, M (H) y magnetización dependiente de la temperatura M (T), a un campo magnético constante de 100 kOe en el rango de temperatura de 300 K, empleando un dispositivo de interferencia cuántica superconductor MPMS-5 de Quantum Design (SQUID) magnetómetro [15].

Para analizar las muestras se sometieron a un vial el cual fue previamente pesado, luego se pesaron 0.025 mg de las NFs. Dentro del campo magnético uniforme H, generado por

Capítulo 2

sus electroimanes, se colocó la muestra a analizar. Dicha muestra es sometida a vibración a una frecuencia constante. Además, se realizaron pruebas de ZFC (enfriamiento en campo magnético cero) y FC (enfriamiento con campo magnético aplicado), es decir se midió el cambio en la magnetización en función de la temperatura a un campo magnético constante (100 kOe).

Capítulo 2

Capítulo 2

Capítulo 3

3.1. Resultados y Discusiones.

3.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Las fibras poliméricas obtenidas por la técnica de electrospinning fueron analizadas a través del SEM, en la modalidad de electrones secundarios, a magnificaciones de 5000X. Las imágenes son mostradas en la **Fig. 24 a), e), g) e i)**. Mediante el software ImageJ se calcularon los tamaños promedio de las fibras A, B, C y D, resultando ser de 47.24 nm, 82.35 nm, 128.23 nm y 55.58 nm, respectivamente (ver **paneles b), f), y g)**).

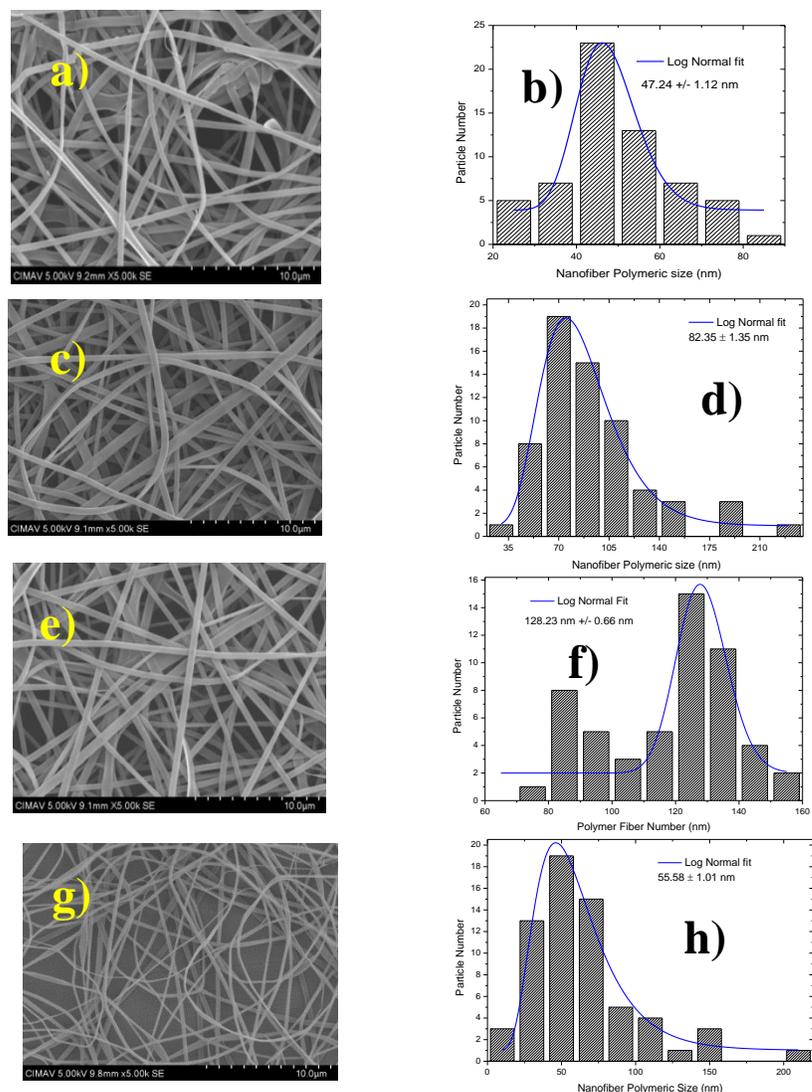


Figura 3.1. Fibras poliméricas obtenidas por el método de electrospinning, CuO dopadas con Mn (a) 1.0%, (c) 2.5%, (e) 5.0% y (g) 10.0%. Los promedios de diámetro cuantificados mediante software ImageJ se muestran en las gráficas (b), (d), (f), (h), respectivamente.

3.1.2. Análisis Termogravimétrico (TGA – DSC).

Los gráficos de la **Figura** muestran el resultado de la prueba simultánea TGA-DSC. En la misma figura se ilustra el material sintetizado ya calcinado en los **paneles a y b**.

Esta técnica se empleó en el análisis térmico para encontrar la temperatura de calcinación, que luego de analizar el **panel b** que ilustra las diferentes reacciones químicas

Capítulo 3

de descomposición en las fibras poliméricas tanto puras como dopadas con Mn, hasta obtener los compuestos respectivos de CuO y sus dopados, se encontró que después de 650 °C. Las temperaturas de 40.5 °C hasta 650 °C muestran la descomposición de los grupos orgánicos e inorgánicos que componen a las fibras poliméricas tales como: alcohol, agua, agua químicamente ligada, acetato y PVA, principalmente (ver **panel b**). Estas reacciones fueron similares en el material dopado (**panel b**): El análisis se complementó con un DSC que exhibe dos tipos de reacciones para los materiales de investigación: entalpía positiva (exotérmico), relacionada a la liberación de energía térmica, manifestada por el pico a 230 J/g (180 °C), y una entalpía negativa (endotérmico), relacionada con una adsorción de energía -25 J/g, a 650 °C y -20 J/g a 650 °C, respectivamente. La concentración final muestra estabilidad térmica para el CuO puro, y dopado, corroborando, que a partir de 650 °C, no hay cambios de energía y masa, respectivamente.

Por otra parte, el autor A. F. Kroger, et. al., 1956 [71] indica que la energía negativa de la entalpía se relaciona con la formación de V_O (vacancias de oxígeno), a partir de una atmosfera no controlada y con una atmósfera de Nitrógeno (N_2).

En base a los resultados que se muestran en la **Figura -b**, puede apreciarse que en una atmósfera no controlada los defectos asociados a las V_O son corroborados con el TGA debido a una entalpía negativa.

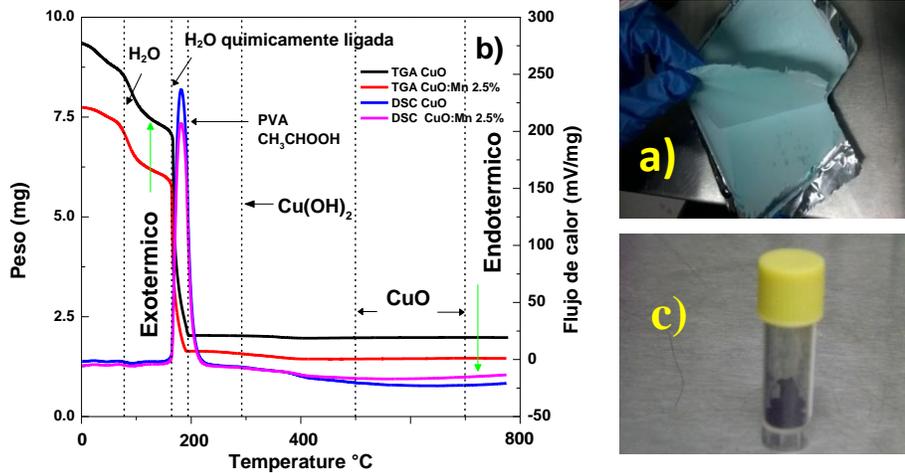


Figura 3.2. En **panel a** se ilustra un ejemplo de las fibras poliméricas sintetizadas mediante el método de electrospinning (colector fijo). En el **panel b**, se aprecia la descomposición de los materiales orgánicos e inorgánicos de la fibra polimérica. En el **panel c**, se ilustra las cenizas del material sintetizado, tratado a 700 °C, para los materiales de estudio, respectivamente.

3.1.3. Análisis DRX.

Los DRX obtenidos de las NFs, indican que la fase predominante es la tenorita, la cual fue corroborada con la muestra comercial, **Figura** . En relación con los ajustes mediante el método de Rietveld muestran concordancia con el resultado experimental ($Y_{obs}-Y_{calc}$), lo cual se aprecia en la misma figura.

Se observa también una disminución en 2θ , lo cual indica una tensión en los planos hkl de los materiales, de acuerdo con la ley de Bragg. En el panel de la derecha se exponen los planos (-111) y (111) donde puede apreciarse un ligero cambio desde del dopaje de 1.0% hasta el 10.0%.

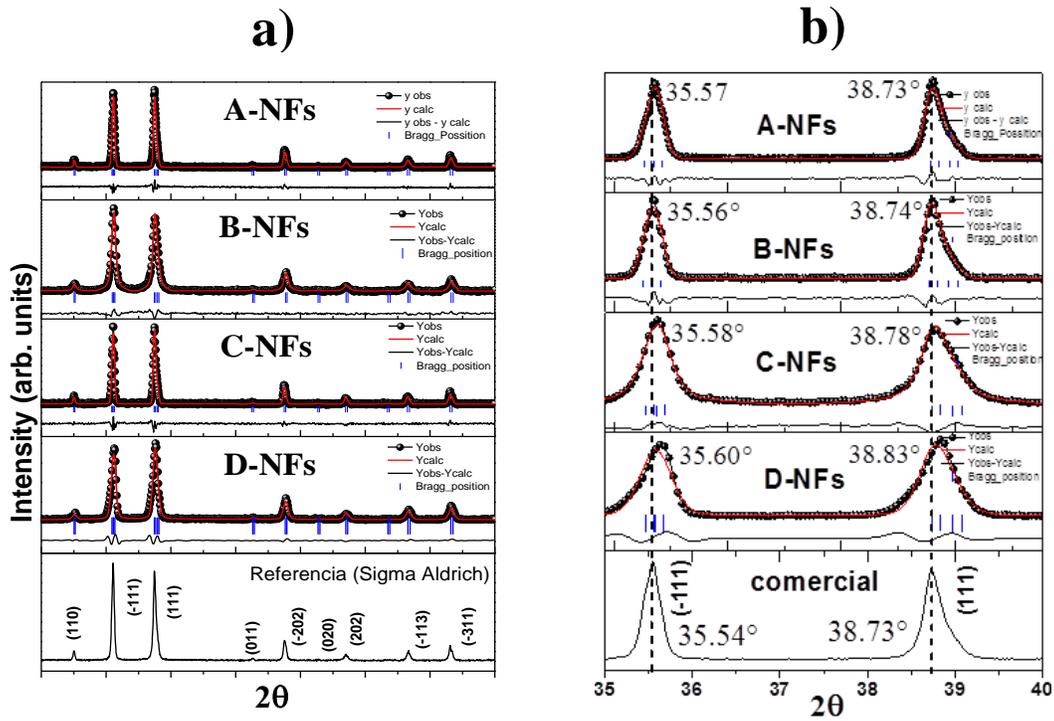


Figura 3.3. a) Difracción de Rayos-X experimental y refinamiento Rietveld, para las NFs de CuO, puras (A), dopadas con Mn 1.0% (B), 2.5% (C) y 10.0% (D), b) ampliación de los picos (-111) y (111).

En la **Tabla** , se presentan las variaciones relacionadas a los ajustes de refinamiento Rietveld para cada uno de los espectros DRX. Sus variantes permiten elucidar su estructura cristalina con respecto al tamaño promedio de cristalita, parámetros de red, defectos en su estructura relacionados con el dopaje y cambios en el anión O^{2-} en la estructura cristalina.

Los parámetros a, b y c de la estructura, son comparados con los de la muestra comercial, donde puede observarse consistencia con los calculados.

Capítulo 3

Tabla 3.1. Se muestran los datos de ajustes obtenidos del Refinamiento Rietveld para las NFs de estudio.

Estructura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	Micro deformación $\times 10^{-4}$	Dislocación δ (nm ⁻²) $\times 10^{-3}$
Sigma Aldrich	4.6837	3.4226	5.1288	81.199	-	-	-
A-NFs	4.6858	3.4230	5.1298	82.282	1.44	13.0125	2.5
B-NFs	4.6802	3.4222	5.1262	81.007	1.74	15.8862	0.45269353
C-NFs	4.684	3.426	5.129	82.227	1.33	37.7545	0.20408163
D-NFs	4.6816	3.4281	5.1330	81.285	2.17	37.7505	0.23668639

El método de Rietveld, a través del software Fullprof Suite ha permitido calcular mediante la función Thompson-Hasting-Cox y el método de mínimos cuadrados el tamaño promedio de la cristalita y su relación con la forma geométrica. Estos datos corroboran que la difusión atómica en el CuO puro presenta mayor cantidad de defectos que en sus dopados, asociados a la estructura cristalina y a la generación de vacancias. En la **Fig. 3.4** se muestran las geometrías calculadas a lo largo de la dirección c que presentan conos concéntricos, los cuales se atribuyen a las uniones de las NFs y que desaparecen a medida que se añade Mn hasta formar una partícula.

En resumen, los cálculos obtenidos por FullProf arrojan que la geometría calculada es similar a la observada experimentalmente, además de dar un análisis de deformación, detalles de unión que son el efecto del dopado. Otras investigaciones como las de los autores: Cruz-Filho, Kostov, Mesilov, Amirsalari, Sanches, Marcovic, Rodriguez-Carbajal, Leite, F. Grasset, han predicho asimismo las formas y el tamaño para diversos materiales con este método, permitiendo diferentes aplicaciones [50,72–74].

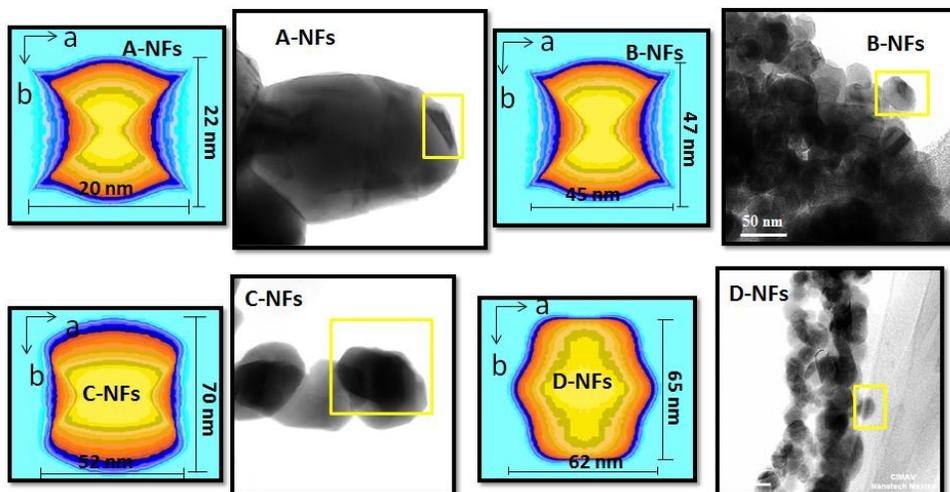


Figura 3.4. Análisis comparativo HRTEM y formas geométricas obtenidas mediante el método Rietveld, para las NFs de estudio de CuO (A-NFs) y dopados con Mn 1.0% (NFs-B), 2.5% (NFs-C) y 10.0% (NFs-D).

En la **Fig. 3.5** se exhiben los tamaños promedio de las NFs.

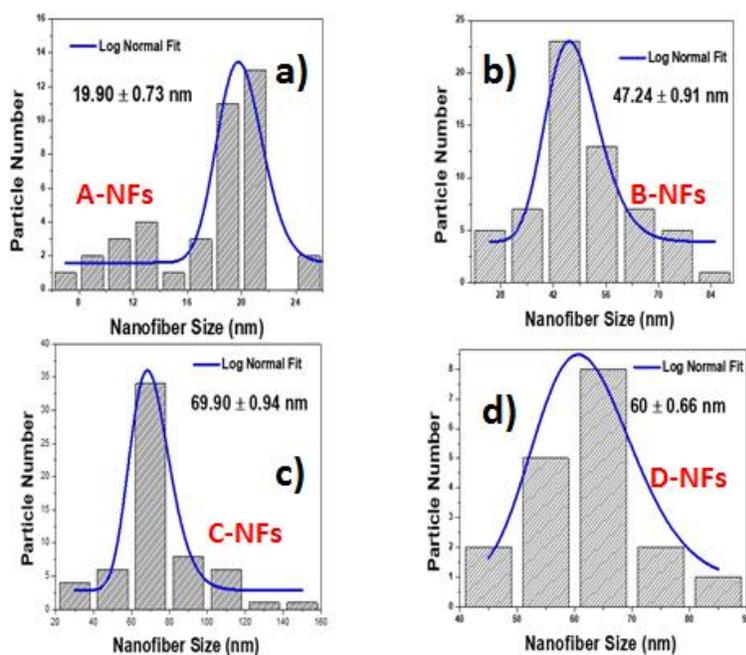


Figura 3.5. Tamaño medio experimental obtenido por HRTEM y calculadas por ImageJ para el CuO, pura (a) y dopados con Mn 1.0% (b), 2.5% (c) y 10.0% (d).

3.1.4. Análisis TEM.

De acuerdo con el análisis DRX, se tomaron en cuenta las muestras A-NFs y C-NFs para ser comparadas debido a los cambios morfológicos y microestructurales significativos que mostraron.

El análisis de campo brillante (BF) mediante HR-TEM mostró en la **Fig. 3.5 (a) y (c)** la formación de fibras en forma de collar, mientras que las imágenes **(b) y (d)** ilustran fibras más gruesas.

En la **Fig. 3.6** se muestra la distribución y composición elemental de las NFs, usando el EDS del TEM Hitashi 7700. En el **panel a** se aprecia las NFs de CuO puro mostrando los componentes de Cu (amarillo) y O (rojo), además esto puede corroborarse con las señales obtenidas del análisis EDS (ver **panel b**). En el **panel c** se muestran varias nanofibras con una distribución de: Cu (color amarillo), O (color rojo), y Mn (color agua) con una distribución menor a las anteriores (ver **panel d**). La distribución de los elementos en las NFs del mapeo mostraron homogeneidad.

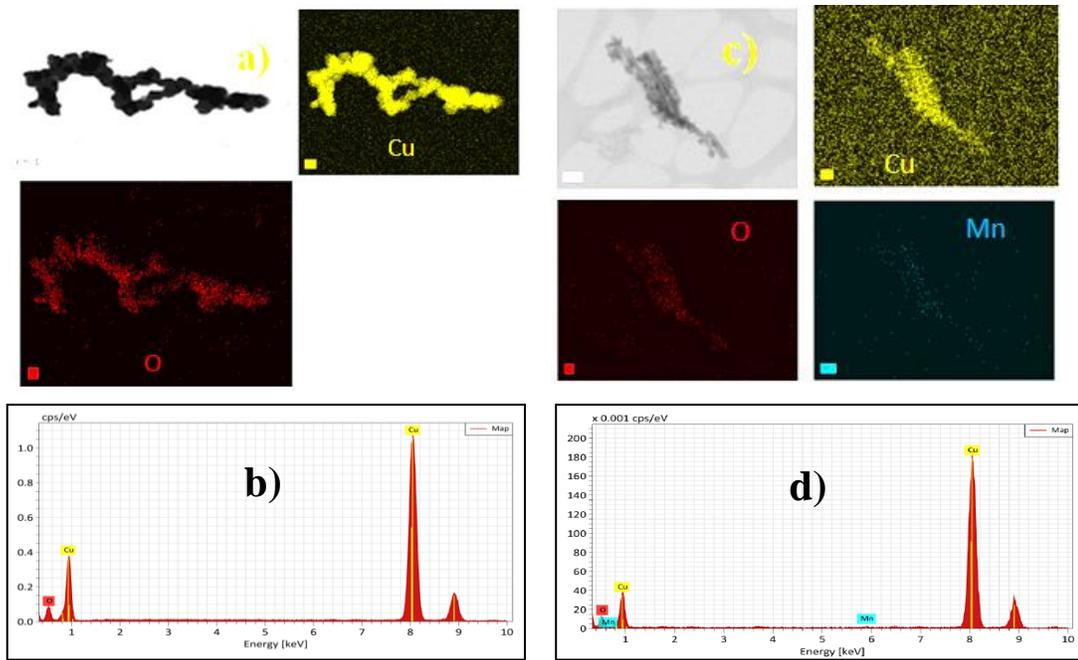


Figura 3.6. Mapeo elemental de Cu y O correspondiente a las A-NFs **a)** y Cu, O y Mn **b)** para las C-NFs. El análisis de espectroscopia de dispersión para las A-NFs se muestra en **b)** y para C-NFs **d)**.

3.1.5. Análisis SAED.

El análisis por difracción de electrones mostró los planos característicos correspondientes a la fase tenorita, corroborados por la carta **PDF 18-1260**. En la **Fig 3.7** se muestran los patrones de difracción de las A-NFs, B-NFs, C-NFs y el comercial. El análisis muestra anillos característicos de la fase tenorita, éstos muestran diferencias asociadas a los efectos dimensionales de las nanoestructuras generados por las vacancias y por el oxígeno intersticial en la estructura cristalina [62]. Los autores X. G. Zheng, et. al., 2000 y S. Sarkar, et. al., 2006, estudiaron patrones de difracción de CuO, puntualizando que los puntos atenuados entre los planos son cationes Cu^{3+} y los puntos brillantes son asociados al Cu^{2+} , generando así superredes características de los semiconductores tipo p [75,76].

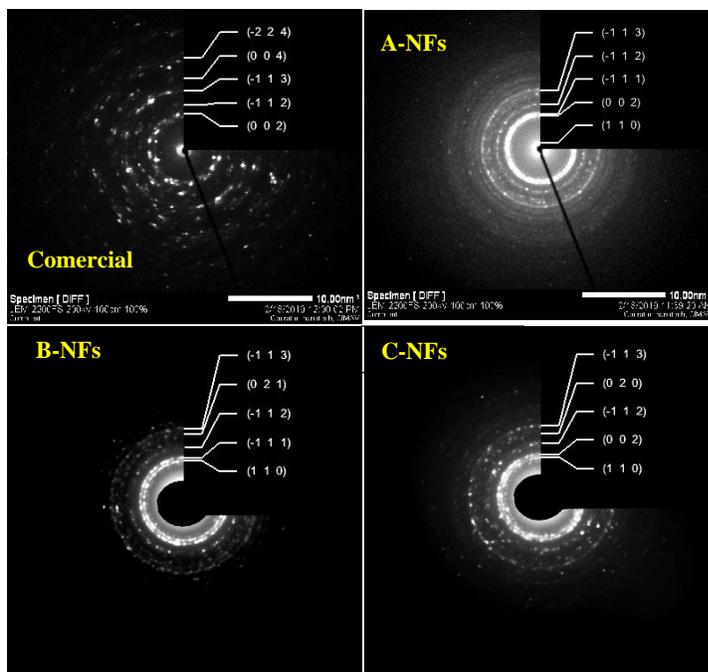


Figura 24. Análisis de patrones de difracción de las muestras A-NFs, B-NFs, C-NFs, D-NFs y comercial.

3.1.6. Análisis XPS.

3.1.6.1. Estudio e identificación de orbitales característicos en CuO.

A través de la espectroscopía XPS se obtuvieron los modelos survey de las NFs y Cu metálico-presentados en la **Figura 25**. Los gráficos ilustran los cambios asociados a la oxidación, fenómenos superficiales y el C 1s generado de la interacción del haz incidente sobre la muestra.

En el **panel a** se encontró la estructura multiplete del Cu metálico (Cu 2p), sin la presencia de oxígeno, similar a los resultados realizados por J.A. Torres-Ochoa, et. al., 2017 quien además mostró que existe una estructura de satélites asociada a fenómenos electrónicos superficiales (oxígeno superficial) [77] en las primeras etapas de oxidación,

resultados que también coinciden con los de este trabajo. En el resto de los paneles se distinguen ensanchamientos y disminución en la altura en los picos Cu LMM (señalados en la **Fig. 3.8**) aproximados a los 600 eV, respecto al ancho e intensidad de los del Cu metálico. El ensanchamiento de estos picos muestran la relación del aumento de defectos en la superficie y el acumulación de oxígeno en la superficie [78]. Cambios relacionados se observan también en los picos Auger Cu LMM.

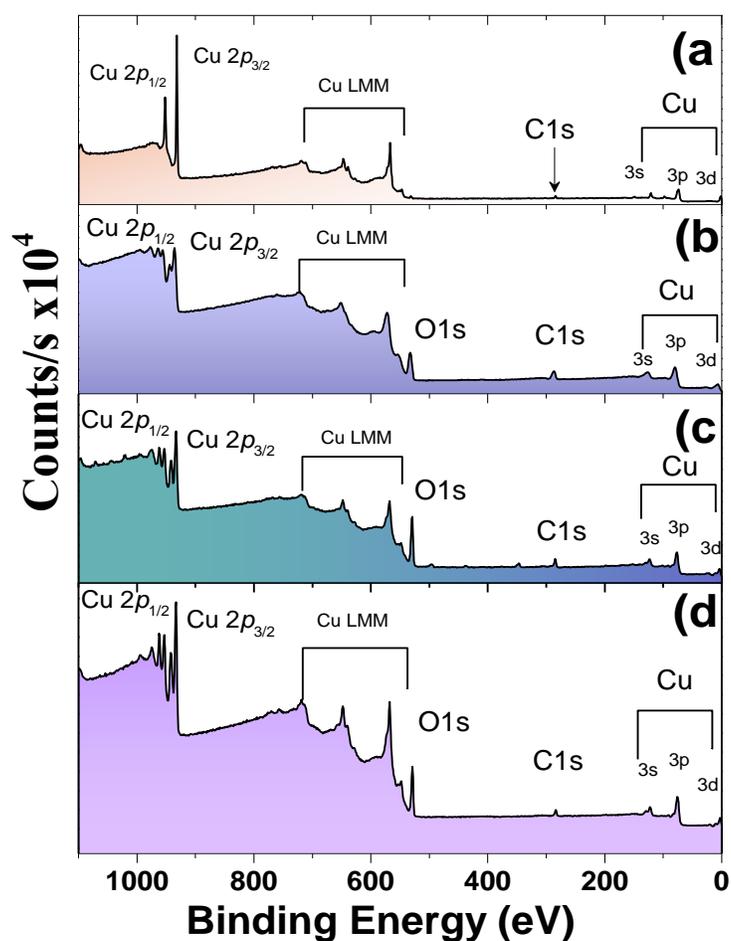


Figura 25.8. Espectros generales de los orbitales del Cu (*s*, *p*, *d*), O (*1s*) y C (*1s*), para Cu metálico (a), A-NFs (b), C-NFs (c) y comercial (d).

3.1.6.2. Estudio comparativo del orbital Cu 2p de las NFs sintetizadas.

Las muestras consideradas para el análisis fueron las A-NFs, la comercial como referencia y la C-NFs como muestra dopada representativa. En la **Fig. 3.9** se muestran sus espectros Cu 2p correspondientes, ilustrando los cambios generados en la oxidación. Estos espectros presentan un desdoblamiento espín-orbita $\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}$ en los picos situados en: 19.74 eV, 19.61 eV y 19.06 eV, respectivamente. Además, puede corroborarse que en el panel de la izquierda de la **Fig. 3.9**, las películas delgadas reportadas por N. Pauly, et. al., 2014, al oxidarse los orbitales presentan también un desdoblamiento atribuido al tratamiento térmico del material [57].

En los **paneles a y b** se exhiben las NFs, y en el **panel c** el material comercial. En las ramas principales se han propuesto tres ajustes que indican tres estados de valencia para el Cu (1+, 2+ y 3+), reportados por los autores: M. Piñón-Espitia, et. al., 2021, A. S. Aiswarya Raj, et. al., 2017, J. A. Ochoa-Torres, et. al., 2017, N. Pauly, et. al., 2014, A. A. Bahgat, et. al., 2007, Sudipta Sarkar, et. al., 2006, P. Steiner, et. al., 1987 y G. Van der Laan, et. al., 1981 [57,76–82]. Estos autores han discutido así mismo la presencia de óxidos mixtos por la reacción química Cu₂O (ver **sección 3.1.2**).

Por otra parte, estos picos están relacionados con fenómenos tales como: paramagnetismo y conductividad eléctrica, debido a la presencia del catión Cu²⁺ asociado al CuO [2,83]. En la **Fig. 3.9** también se aprecian las contribuciones de las especies químicas presentes en los picos (Cu¹⁺, Cu²⁺, Cu³⁺) dadas por las áreas (ver la **Tabla 3.2**) que indican que la mayor aportación a la conductividad se debe a los cationes de las A-NFs, lo cual coincide con su geometría que incluye una mayor relación área-volumen. En el caso

del material dopado, C-NFs, se observó que la aportación del Cu^{1+} disminuye debido a la presencia de transferencia de carga relacionada con la nueva relación eléctrica entre Cu-Mn. Es notable que el comportamiento de la muestra comercial es parecido al de la muestra dopada, sin embargo, la primera no está dopada con Mn por lo que se considera que su geometría macroscópica estaría influyendo en su comportamiento eléctrico, llevándolo a uno similar al de la muestra C. La misma conclusión se tiene para el caso de Cu^{2+} .

Para el caso del catión Cu^{3+} , cuya presencia fue corroborada también por el SAED de la **Fig. 3.7**, se observa similar en las aportaciones a la conductividad. Nuevamente la aportación mayor se debe a la muestra A mientras que la comercial y la dopada presentan un comportamiento similar en lo que se refiere a los otros cationes. A partir de estas observaciones se deduce que la muestra nanométrica A mejora su aportación a la conductividad respecto de la comercial y de la dopada como también se ha comentado en la literatura [79,84].

De acuerdo con la discusión anterior se aprecia que los cationes de la muestra dopada presentan una disminución en la aportación a la conductividad, lo cual se refuerza con lo ilustrado en la siguiente grafica (**Fig. 3.10**) en la que no existe aportación electrón-hueco implicando descenso en la conductividad. Es sugerible que el Mn influye en la disminución de donadores aceptores disminuyendo la semiconductividad.

Acerca de la interpretación de los satélites que presentan diferencias energéticas mostradas en la **Fig. 3.9**, en el caso de las A-NFs y C-NFs, el desplazamiento de éstos es mayor respecto del de la muestra comercial, y es atribuido a las dimensiones nanométricas y a la aportación electrónica del orbital Cu $2p$ debido a lo expuesto por A. Herrera-Gómez,

et. al., 2018, que proponen que los electrones se desplazan hacia la B.C y mientras los huecos contribuyen a la formación los satélites y al Shirley. La energía asociada a estos picos incluye una relación con la adsorción superficial debido a la presencia de CuO y a la recombinación electrón-hueco en la superficie mencionada, lo cual coincide con lo reportado en la literatura [54,79].

La siguiente tabla muestra el resumen de esta discusión mediante los datos aportados por este trabajo.

Tabla 3.2. Análisis de áreas por los ajustes realizados en la **Fig. 3.9**.

Muestra	Cu¹⁺ 2p (eV)	O 1s Cu¹⁺ (eV)	Cu 2+ 2p (eV)	O 1s Cu²⁺ (eV)	Cu 3+ 2p (eV)	Vacancias (eV)
A-NFs	19104.6	4543.56	16063.7	5865.18	15228	869.60
C-NFs	124.147	6437.14	2862.2	7640.44	1109.81	2234.23
Comercial	2357.15	7766.1	5944.72	10721.00	6214.70	3169.50

En el caso del oxígeno enlazado con el Cu se presenta la evolución en la **Tabla 3.2** de las muestras A, la comercial y la dopada para compararlas. Se aprecia que hay una relación entre las áreas entre el catión y el anión (oxígeno). En el caso particular del oxígeno, se ha mostrado en la **sección 3.1.2** las reacciones obtenidas para este trabajo, así como también lo derivado de las mismas (por ejemplo, entalpía y entropía). La **muestra A** mostró mayor cantidad de Cu¹⁺ así como una tendencia a disminuir la cantidad de los otros cationes, por lo que de acuerdo con el autor C. C. Chusei, et. al., 1999 [86] hay una tendencia a mayor reactividad debido a que el área del oxígeno superficial incrementa de acuerdo al pico Cu¹⁺, significando que éste aumenta. Mientras que la cantidad de vacancias de oxígeno es similar a la de las otras muestras. La **muestra C** en su comportamiento es similar al de la muestra

comercial, es decir en áreas similares de los cationes y mayor en cantidad de vacancias con respecto de la **muestra A**. La cantidad de vacancias presentes en la **muestra A** es menor al de las otras, influyendo en su composición estequiométrica y su conductividad.

Por otra parte, como se mencionó en la parte experimental, se analizó el Shirley de los espectros mediante la modificación del método de bloques y la función SVSC propuesta por A. Herrera-Gómez, et. al., 2018 [87], añadiendo a dicho análisis la función Tougaard. Los valores calculados para las A-NFs, C-NFs y la comercial fueron de: 0.24 eV^{-1} hasta 0.04 eV^{-1} y 3864 eV^{-1} a 2000 eV^{-1} , respectivamente, asociados a una recombinación de la banda $2p$ con la banda de conducción, la cual es corroborativa con la **Fig. 3** del autor A. Herrera-Gómez, et. al, 2018 [87].

En este trabajo se ha encontrado que al añadir Mn (II) al CuO, el pico atribuido al Cu^{1+} se desplaza a una mayor energía, 529.9 eV , considerando la sustitución del Cu^{1+} por el Mn^{2+} , debido a la transferencia de carga. En relación a esto se puede mencionar que A. Alber Manoharan, et al., 2018 mostraron que las sustituciones de cationes por otros elementos de menor radio atómico disminuye el tamaño de cristalita [88], lo cual coincide con este trabajo. Dicha sustitución podría ser factible ya que coincide con un incremento del band gap (ver **Tabla X**) y con la disminución de defectos en la estructura cristalina (ver **Tabla 3.1**). En el caso de esta investigación, la disminución del tamaño de cristalita originó un desplazamiento en la energía de enlace de 3.51 eV con respecto al comercial (**panel a**, de la **Fig. 3.9**). Además, puede apreciarse en el material dopado una mayor curvatura en el Shirley, a partir de 934 eV asociado a la recombinación electrón-hueco [57,89]. El Shirley de la **Fig. 3.9-b** muestra concordancia con el del comercial. En la **imagen c** de la **Fig. 3.9** se muestra una contribución de un pico Auger de O superficial, generado por oscilaciones

fotónicas en la superficie (plasmones), lo cual permite conocer su composición química [65,90–92].

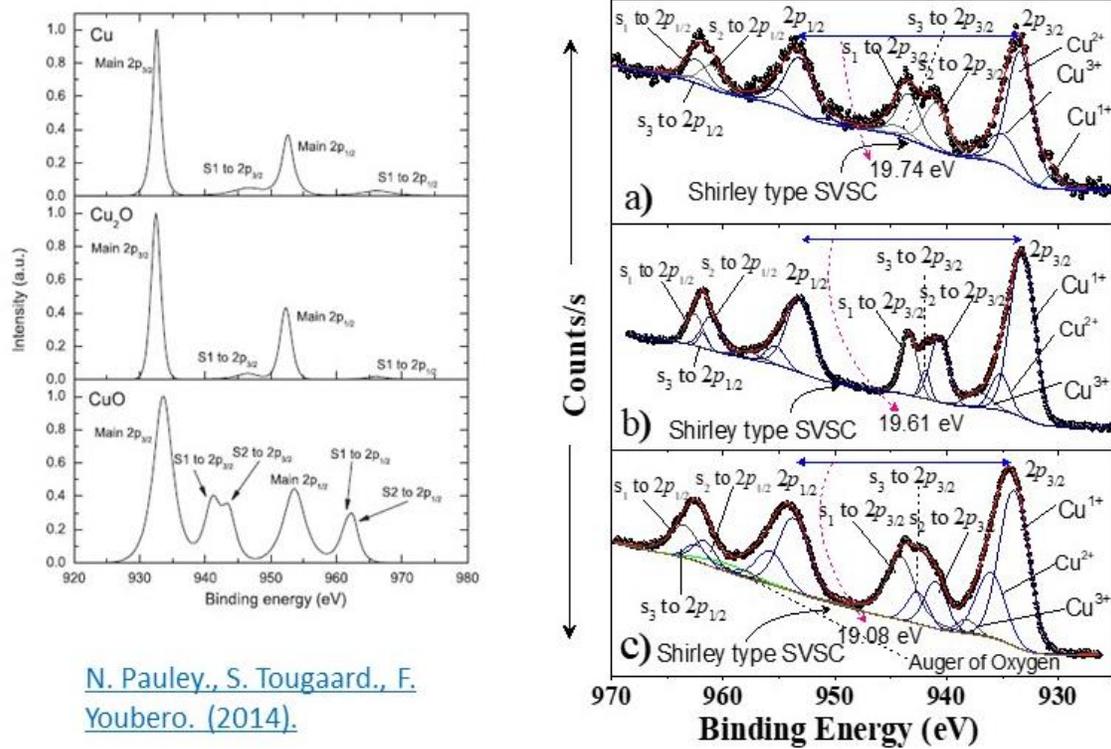


Figura 26. En el panel de la izquierda se presentan las etapas de oxidación del CuO reportadas en la literatura [57]. En el panel de la derecha se muestran los espectros Cu 2p para las nanofibras de CuO, puras (a), dopadas con Mn al 2.5% (b), y la comercial (c).

3.1.6.3 Análisis de los espectros O 1s y contribuciones de Vacancias (V_O) y Oxígeno químicamente Adsorbido (A_O).

En la **Fig. 3.10** se exhiben los resultados del espectro O 1s, y la homogeneidad de éste en las muestras mediante el cálculo del Background Slope [93]. Además se sustenta dicho análisis con la técnica TGA-DSC que otros autores han relacionado con XPS, en especial sobre la generación de vacancias en la estructura tenorita [21,71,90,94].

Capítulo 3

Las vacancias han sido ubicadas en los espectros de O 1s entre 531eV y 533 eV y se relacionan con la entalpia debido a la reacción negativa en la formación del óxido, siendo la técnica TGA-DSC una alternativa para la detección de vacancias. Esto puede apreciarse en la **Fig. 3.10-a** y **b** marcadas con las líneas azul y roja. Además, se sintetizaron fibras poliméricas bajo la atmósfera de N₂ para comparar las reacciones obtenidas de las muestras A y C bajo atmosfera no contralada, resultando esta última atmósfera ser más favorecedora para la formación de vacancias y la oxidación de Cu logrando una estabilidad termodinámica [2,95]. La importancia de la generación de V_O es cómo influyen en sus propiedades físicas tales como son las magnéticas, además de las eléctricas del material indicadas por la literatura [2,96–98].

Por otra parte, se obtuvo oxígeno químicamente adsorbido (A_O), observado en más cantidad en la muestra comercial que en las C-NFs y A-NFs. La promoción de las V_O permite la formación de Cu¹⁺ debido a la difusión atómica [71], lo que es observado en el **panel c**. En el pico O₁ (enlazado con el Cu¹⁺) de la **Fig. 3.10** se distingue una mayor cantidad de oxígeno que permite la formación de CuO; este fenómeno se aprecia en los nanomateriales de CuO y su dopado, mientras que en el material comercial el pico O₁ parece tener menor interacción con los cationes Cu¹⁺ y Cu²⁺, conteniendo además impurezas que pueden afectar su composición y comportamiento. Sin embargo, en el **panel d** decreció el pico V_O debido a que incrementó el número de huecos (mayor movilidad de carga) [2]. La intensidad del pico O₁ en la muestra comercial se relaciona directamente con la cantidad de defectos presentes, y con la interacción con Cu¹⁺, **panel e** de la **Fig. 3.10**. Los espectros de los nanomateriales sintetizados muestran dos picos que sugieren un incremento en los defectos y disminución en el tamaño de la cristalita de acuerdo a la

literatura [99,100], mientras que en el comercial sus picos son asociados a los cationes discutidos anteriormente, además de presentar impurezas (carbón superficial y sulfuros), las cuales pueden influir en sus propiedades.

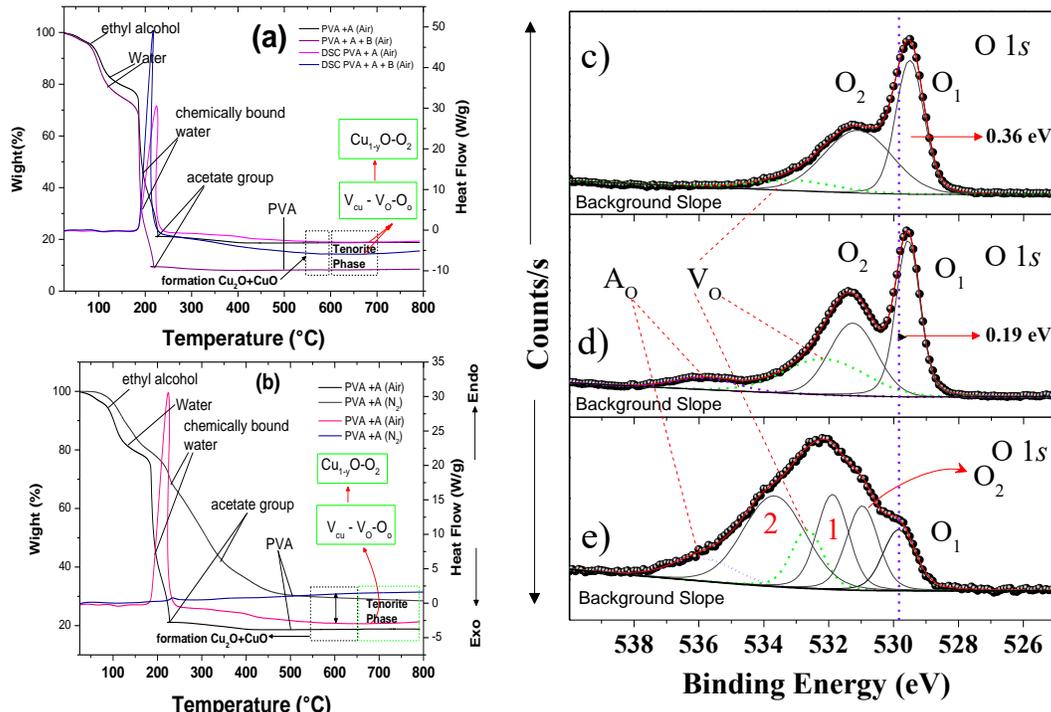


Figura 27. Análisis termogravimétrico para CuO, puro con atmósfera de N₂ y no controlada (a), dopado con Mn sintetizado en una atmósfera de N₂ y no controlada (b). Además, se muestran los espectros de XPS para el O 1s de CuO, puro (c), dopado con Mn al 2.5% (d) y comercial (e).

En la Δ Error! No se encuentra el origen de la referencia. se observan las variaciones porcentuales de los cationes Cu¹⁺ y Cu²⁺ relacionadas con el O²⁻ las cuales son comparadas con la comercial. Puede apreciarse que las A-NFs tiene una relación Cu¹⁺/O²⁻ de 0.92%, las C-NFs de 0.73% y de 0.72% para la comercial. El porcentaje correspondiente al cociente Cu²⁺/O²⁻ es de 1.08% en las A-NFs, en las C-NFs de 1.19% y de 1.38% para la comercial. Dichas relaciones no estequiométricas se asocia a los defectos estructurales, superficiales y

Capítulo 3

otros fenómenos relacionados a las dimensiones nanométricas del material (por ejemplo, efectos plasmónicos) [77,101].

Estas relaciones porcentuales muestran que las A-NFs y C-NFs presentaron un incremento de Cu^{1+} en la estructura cristalina, comparadas con la muestra comercial que tiene menor cantidad y mayor cantidad de Cu^{2+} ; en relación a esto las muestras de investigación tienen levemente un exceso de Cu^{2+} , esto muestra que la presencia de ambos cationes son importantes para sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, principalmente [18,83,97,102].

Tabla 3.3. % de las especies Cu^{1+} y Cu^{2+} asociadas al Oxígeno (O_1 - O_2), respectivamente. Además, la cuantificación de V_O y A_O , así como la relación de V_O con respecto al oxígeno de red.

Muestra	Pico Energía (eV)	[Cu^{1+}]%	[Cu^{2+}]%	V_O	A_O	V_O/L_O Ratio Área
A-NFs	529.36	0.92				0.104
	531.35		1.08			0.088
	532.83			0.096		
	536.06				0.044	
C-NFs	529.55	0.84				0.187
	531.31		1.19			0.133
	533.62			0.158		
	533.62				0.083	
Comercial	529.83	0.72				0.904
	530.95		1.38			0.472
	531.87			0.653		
	532.65				0.404	
	533.66					
	535.81					

Nota: los datos de la tabla fueron tomados del software AAnalyzer®, en el cual se ajustaron los picos de los espectros $\text{O}1s$. V_O , Vacancias de Oxígeno, L_O es el oxígeno ligado al Cu [Cu^{1+}] o [Cu^{2+}].

3.1.5.4. Análisis de la estructura Multiplete.

En este apartado se muestra la evidencia de los cambios en la coordinación química, en la energía de enlace, hibridación y transferencia de carga (Δ), relacionados con las dimensiones nanométricas de los materiales sintetizados y en su caso el dopado de las C-NFs. Otros cambios relacionados son: el efecto de apantallamiento screaming, cambios electrónicos en el pico principal $2p_{3/2}$ (electrones del borde Cu $2p - L_{3,2}$) y satélites (huecos).

La **Fig. 3.11** muestra los estados finales de las NFs comparados con el material comercial y el calculado (CTM4XAS). Además, los paneles muestran los cambios que presentan principalmente los satélites comentados en la sección anterior [57,85,103].

En la **Fig. 3.11-a** se expone la Δ de acuerdo con la obtención de los materiales, la cual se aprecia que es mayor para la C-NFs, menor para las A-NFs y mucho menor para la comercial. K. Okada y A. Kotani, 1990 [27] mencionan que los efectos de Δ se deben a los donadores de electrones (en este caso los dos oxígenos ubicados en el **plano (110)** en la estructura tenorita), dato que concuerda con los porcentajes presentados en la **Tabla 3.3**, lo que mostraría que la muestra C presenta mayor transferencia de carga debido a la proximidad del ion oxígeno al Cu y generándose un mayor apantallamiento screaming.

Los autores mencionados mostraron que los satélites se deben a los huecos en el óxido, lo que se observa en el **panel a** que ejemplifica físicamente el efecto del borde expuesto relacionado con los electrones y huecos en la BV. Por último, los desplazamientos del borde principal y la variación de huecos se deben principalmente a la hibridación de los

bordes Cu 2*p* y O 2*p*, y su desplazamiento a una mayor energía de enlace, como es el caso de la muestra C que presenta el efecto de apantallamiento scrambling.

En relación con los satélites, puede apreciarse que de acuerdo con los iones y su coordinación presentó variaciones expuestas en la **Fig. 3.11** (imagen a y b), indicando para las experimentales una estructura tipo D_{4h} (tetraedral) y para la muestra comercial tipo O_h (octaédrica). Por otra parte, el efecto de apantallamiento scrambling se relaciona directamente por efectos electrónicos relacionados con la resonancia de electrones y huecos.

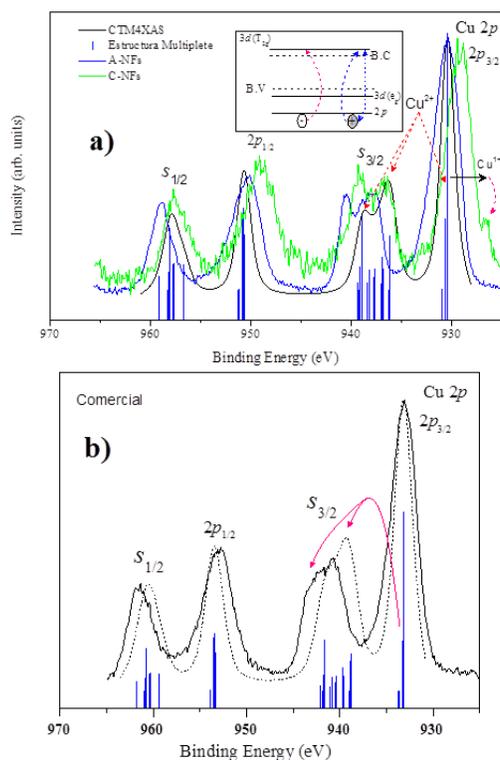


Fig. 3.11. Estructura Multiplete para las muestras A y C a), comparadas con la calculada (CTM4XAS) y la comercial b).

Capítulo 3

De acuerdo con lo anterior, se tomaron los datos de la densidad electrónica obtenidos del Rietveld, que indican que la distancia atómica entre los 2 oxígenos del plano c es mayor para la muestra A, mientras que la dopada tiene una distancia menor a las otras, como aportación a este trabajo de investigación el efecto de Δ de éstos vislumbra el efecto en el borde Cu $2p$, facilitando una mayor transferencia de carga. Otra aportación a este trabajo es indicar el efecto de los huecos en los bordes del Cu que tienen relación directa con la distancia de los oxígenos generado una resonancia.

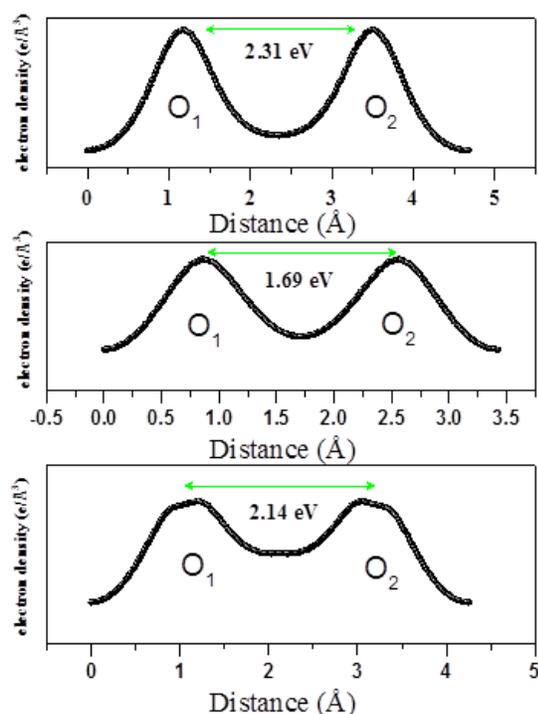


Fig. 3.12. Densidad electrónica del plano c para las muestras A (a, C b) y comercial c), obtenidas del refinamiento Rietveld.

Este mismo efecto ocurre en el trabajo de K. Okada y A. Kotani, 1990 mencionado en la introducción, debido a la separación del pico $2p_{3/2}$ y su satélite correspondiente a la hibridación. Además, el efecto del donador de electrones (O^{2-}) en el plano c (dos oxígenos

en la estructura cristalina de la tenorita) genera una transferencia de carga generando un carácter covalente, lo que puede distinguirse en el **panel a** debido a los cambios en los satélites. En el caso de las A-NFs y C-NFs se observa una curvatura en sus picos, mientras que en el caso de la muestra comercial esta tiende a ser ovalada. Todos estos resultados serían más difíciles de obtener con otros métodos por lo que sin estos ajustes no se distinguiría el cambio tetraedral distintivo del ion.

Además, puede distinguirse una correspondencia de las barras azules (estructura múltiple) con los estados multivalentes propuestos. En la **Fig. 3.11** indica que la probabilidad de encontrar los iones Cu^{1+} , Cu^{2+} y Cu^{3+} .

Por último, se plasman las distancias atómicas del oxígeno en el plano c respecto al ion Cu en la Tabla 3.4.

3.1.5.5. Análisis de composición química basada en un modelo esférico.

Se ha calculado la composición química de las NFs a través del modelo esférico. Esta propuesta se deriva de los reportes recientes de A. G. Shard, et. al., 2012 y 2009 [104,105]. En la **Tabla** se observa que las nanoestructuras no conservan la estequiometría para ambos modelos [77,105,106].

De acuerdo con las geometrías estimadas con el modelo esférico de A.G. Shard [104,105] las composiciones fueron para A-NFs: $\text{Cu}_{1.02}\text{O}_{1.16}$, $\text{Cu}_{2.22}\text{O}_{2.12}$, para C-NFs: $\text{Cu}_{1.02}\text{O}_{1.15}$, $\text{Cu}_{2.06}\text{O}_{2.03}$, y para la comercial: $\text{Cu}_{0.97}\text{O}_{1.02}$, $\text{Cu}_{2.43}\text{O}_{2.01}$, con un 4.0% de error, respectivamente. La composición química se relacionó con la E_k y con el efecto fotoeléctrico aplicado sobre la muestra (cross section).

Capítulo 3

Aún queda por aclarar la presencia del Oxígeno adsorbido (A_o), para lo cual cabe citar a Teresa Andreu y colaboradores (2009), que proponen que en los nanomateriales semiconductores MOs el oxígeno superficial es un adsorbente, característico en este tipo de semiconductores, por lo tanto el resto del oxígeno puede estar ocupando vacancias o ser oxígeno adsorbido [107].

La **Tabla 3.5** presenta los datos estimados a partir de las **Fig. 3.9** y **Fig. 3.10** que corroboran la estequiometría de los materiales de estudio.

Tabla 3.5. Datos de las señales primarias de XPS para los espectros de Cu 2p y O 1s, empleados para calcular la composición química en los nanopulvos. X_{CuO} es el factor composicional del Cation, I_1/I_2 son las intensidades de estas, A% es el porcentaje atómico y SF es el factor estequiométrico final.

Muestra	Especie Química		Pico BE (eV)	Pico BE (eV)	compuestos	X_{CuO}	I_1/I_2	A%	SF
A-NFs	Cu ⁺¹	O ⁻²	933.36	529.3	Cu ⁺¹ - O ⁻²	0.33 - 0.54	0.35 - 0.64	0.98	Cu _{1.02} O _{1.15}
	Cu ⁺²	O ⁻²	934.91	531.33	Cu ⁺² - O ⁻²	0.33 - 0.57	1.05 - 0.64	0.98	Cu _{2.06} O _{2.03}
C-NFs	Cu ⁺¹	O ⁻²	933.19	529.5	Cu ⁺¹ - O ⁻²	0.33 - 0.54	0.35 - 0.64	0.98	Cu _{1.02} O _{1.16}
	Cu ⁺²	O ⁻²	935.17	531.15	Cu ⁺² - O ⁻²	0.34 - 0.65	0.75 - 1.29	0.98	Cu _{2.22} O _{2.15}
Comercial	Cu ⁺¹	O ⁻²	933.33	529.76	Cu ⁺¹ - O ⁻²	0.35 - 0.48	0.35 - 0.51	0.98	Cu _{0.97} O _{1.02}
	Cu ⁺²	O ⁻²	936.06	530.66	Cu ⁺² - O ⁻²	0.81 - 0.54	1.66 - 1.36	0.98	Cu _{2.43} O _{2.01}

Nota: los datos obtenidos en SF, fueron obtenidos de calcular $\lambda=1.25$ (Factor de atenuación del electrón en la muestra LEA), este factor fue empleado para calcular la composición química mediante el modelo MML el cual fue propuesto como un modelo en bulto, sin capas.

3.1.6. Análisis EELS.

3.1.6.1. Determinación VEELS.

Para este análisis se tomaron dos muestras, las A-NFs y C-NFs como comparativo.

En la **Figura 28** pueden apreciarse las contribuciones inelásticas de los electrones en las A-NFs y C-NFs, respectivamente. La resolución de los picos exhibidos en los **paneles a-b**

fue de 0.97 eV, como resultado asimétrico de la deconvolución. Además, se muestra la función pérdida (línea azul) en ambos paneles, en el **panel a** se exhibe un plasmón en 22 eV, en el **panel b** se exhiben 2 picos de plasmón, 10.0 eV, 22 eV, mientras que el pico de ~32.0 eV representa a un borde de Mn M_{2,3} [68]. Por otra parte, el análisis mediante la función de Pearson VII permitió limpiar los espectros obtenidos, y así obtener el single scattering distribution (SSD) (línea azul).

Además, el espesor relativo calculado mediante el método Log-ratio, arrojó los valores de: 35.55 nm (A-NFs) y 38.72 nm (C-NFs) adecuados para los análisis.

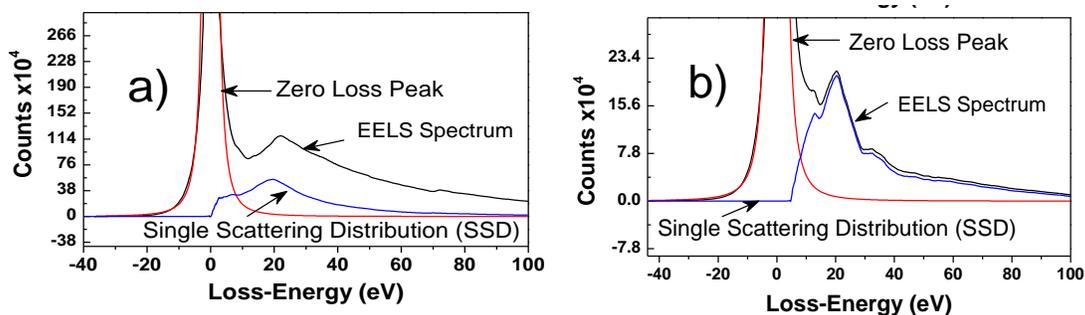


Figura 28. Espectros de pérdida de energía de valencia (VEELS) de las A-NFs (a) y C-NFs (b), extraídos del pico cero y el espectro de dispersión (SSD).

3.1.6.2. Análisis de Plasmones superficiales y en Bulto.

Egerton reporta los plasmones para todos los materiales ubicados entre 10 eV – 30 eV [68], mientras que Charles K., 1996 mediante un análisis en metales y análisis EELS determinó para estos una energía de 0 a 10 eV (cita). En los materiales de estudio, se encontraron asociados los plasmones a 22.52 eV y 22.15 eV, para los materiales A y C, respectivamente. El material C mostró una señal de 10 eV que coincide con ser dopado.

En los paneles **a-b** de la **Fig. 3.13** se muestran las excitaciones colectivas de los electrones (plasmones) en donde estos interactúan en regiones bajas en la BC y en la BV, conocidas como plasmón masivo y plasmón de superficie, respectivamente. Al respecto los autores G. Herrera-Pérez et al., 2021, Egerton, 2009 [67,68] proponen evaluar la energía del plasmón de electrones libres como:

$$E_p = 28.82 \text{ eV} * \left(\frac{z\rho}{A}\right)^{1/2} \quad (25)$$

Donde z es el número de electrones por molécula, ρ es la densidad de A-NFs = 6.520 g/cm³ y C-NFs = 6.473 g/cm³ (estos valores fueron calculados por el software Fullprof suite), respectivamente y A es el peso molecular 79.57 g/mol y 134.483 g/mol, respectivamente.

De acuerdo a los cálculos propuestos por los autores G. Herrera-Pérez et al., 2021, Egerton, 2009 [67,68] la energía del plasmón para las A-NFs y C-NFs resultan ser: $E_p=16.49$ eV y $E_p=17.88$ eV, respectivamente. El cambio entre estos valores es debido a la transición interbandas por debajo del pico de plasmón (Egerton, 1996).

Estos resultados sugieren que los plasmones encontrados se encuentran transitando en regiones bajas entre las bandas de valencia y de conducción. De acuerdo con el autor Egerton, 1996 esto indicaría que se trata de materiales semiconductores (cita).

Análisis comparativo de la Función dieléctrica y los bordes obtenidos de XPS-Survey.

En la **Fig. 3.14** se muestra la función dieléctrica, los picos asociados a las transiciones interbandas obtenidas en EELS en comparación con los espectros survey de XPS, para las

A-NFs y C-NFs. Esta comparación indica de acuerdo al autor B. K. Meyer y colaboradores, 2012 [95], los datos obtenidos mostraron similitud.

ϵ_1 es la parte real de la función dieléctrica que presenta en este caso un indicador negativo de transición mostrando una respuesta por debajo del valor del comportamiento semiconductor (Eljarrat A., et al., 2012) [60]. Además, los autores Hohann Toudert y Rosalía Serna, 2022, realizaron un estudio de los efectos de las oscilaciones colectivas (cargas libres) en óxidos de Ag y Au para conocer los efectos ópticos y de transición interbanda e intrabanda mediante la función dieléctrica compleja ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) [108]. La discusión se centra en el efecto plasmónico, esto debido al efecto en la radiación electromagnética, en especial las zonas infraroja y UV-Vis. Los resultados de dichos autores muestran similitud a los presentados para la función real (ver **panel a y b**), ϵ_1 siendo negativo sugiriendo que tiene el carácter metálico [109–112]. Sin embargo, la relación no cumple lo expuesto por estos autores debido a que $\epsilon_1 > 1$ por lo que dicha dispersión armónica se encuentra en la región UV-Vis, pero cumple con la relación imaginaria debido a su crecimiento [111]. Además, los autores mencionan que este efecto es para materiales plasmónicos alternativos. En estudios con materiales dopados mejoran la respuesta a tal efecto [113]. El autor Manuel Cardona, et. al., 1986, encuentra que el valor negativo para ϵ_1 se relaciona con los excitones (fonón-electrón) [114].

Por otra parte, los picos de la función imaginaria (ϵ_2) se asociaron a las interbandas de transición **Cu 2p, 3d** y **O 2p** en la banda de conducción, y los picos A, D, E, H e I son asociados a los huecos. En la Fig. 26 de la referencia B. K. Meyer y colaboradores, 2012 [95] presenta la parte imaginaria de la función dieléctrica señalando 5 estados de transición, asociados a las bandas **Cu 2p, 3d, O 2p**, y **huecos**.

Además, las bandas obtenidas por XPS en la región UPS (Ultraviolet Photoelectronic Spectroscopy, por sus siglas en inglés) (ver el **paneles e y f**) muestran similitud a las reportadas en CuO por [70,95,115] y además, Y. Wang y colaboradores, 2016, realizaron el estudio teórico y experimental del CuO mediante XPS- UPS, encontrando que los picos obtenidos correspondían a los orbitales **Cu 2p**, **3d** y **O 2p** [70,115]. Por otra parte, el **panel f** muestra la evolución oxidativa del Cu metálico a los óxidos de estudio. En los materiales de estudio el borde principal presentó un desdoblamiento en **Cu-2p** y **Cu-3d**, mientras que el **O-2p** muestra un solapamiento con estos orbitales (A-NFs y comercial), mientras que para el dopado hay levemente un pico asociado a este (hibridación), lo cual concuerda con el modelo de Wang y colaboradores, 2016 (). Además, en el caso del Cu metálico no se presentó el pico correspondiente al oxígeno.

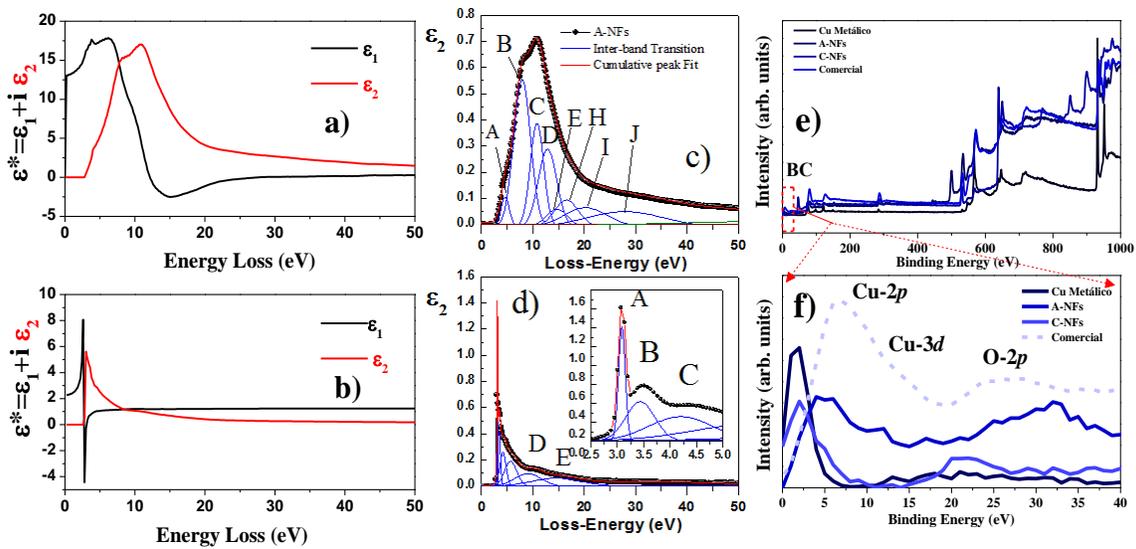


Figura 29. Los **paneles a y b** indican las funciones dieléctricas $\hat{\epsilon}(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E)$, para las A-NFs y C-NFs, respectivamente. En los paneles c y d se exhiben las transiciones interbandas. En el **panel e** se indican los espectros survey de: Cu metálico, A-NFs, C-NFs y la comercial (estos picos se discutieron en la sección

Capítulo 3

3.1.5). En el **panel f** se muestran las bandas Cu $3d$ y O $2p$ para los materiales antes mencionados en la región UPS.

En la **Tabla IX** se exponen los valores de los cambios de transición de los electrones en la banda de conducción, al añadir Mn a las NFs se observa que el pico principal muestra menor ancho de pico (0.25 eV) y menor cantidad de huecos. También se aprecia que el número de picos para las A-NFs es similar al teórico. Se exponen las transiciones Cu $3d$ para los materiales de estudio con respecto al O $2p$, principalmente. En la **Fig. 3.14 c y d** se muestra un corrimiento de 1.33 eV a 3.69 eV (transición Cu $2p \rightarrow$ Cu $3d$, ver DOS en **Tabla IX**) en el dopado con respecto de la pura. Para el caso del Cu $2p$ con el O $2p$ de los materiales A y C se presentó un corrimiento entre dichos picos debido al dopaje.

Tabla IX. Transiciones Inter-banda propuestas y comparadas con las referencias ^A [116], ^B[95]. Además, en la etiqueta DOS-CASTEP se señala la energía obtenida del modelo por dicho software y se compara con los autores mencionados en la tabla.

Muestra	Transición	Asignación	EELS (eV)	UPS (eV)	DOS (eV) CASTEP GGA- PBE	DOS (eV) Y. Wang, et. al., 2016 [115]	Energía de transición $\epsilon_2(\omega)$ B. K. Meyer, et al., 2012 [95]
A-NFs	B	O $2p \rightarrow$ Cu $2p$	7.75	6.60	1.94	1.98	2.71
	C	O $2p \rightarrow$ Cu $3d$	10.73	12.88	2.56	2.96	2.89
	J	O $2p$	30	25.46	2.47		5.24
B-NFs	A	O $2p \rightarrow$ Cu $2p$	3.08	1.97			
	B	O $2p \rightarrow$ Cu $3d$	3.43	4.60			
	F	O $2p$	30.14	21.49			

En la **Fig. 3.15** se muestra la densidad conjunta de estados calculada para las transiciones interbandas. En las A-NFs (**panel a**) se observaron tres estados correspondientes a los calculados mediante CASTEP (**panel c**) que coinciden con los presentados por los autores [70,95,115,116], además el corrimiento del O $2p$ coincide con el de B. K. Meyer y colaboradores, 2012 [95]. En el caso del material dopado la transición del Cu $3d$ incrementó la energía (ver **panel b**) y disminuyó la cantidad de huecos (ver **Fig. 3.15 d**). En el **panel c** se señalan los huecos obtenidos, similar a los señalados por el autor citado [95]. Por otra parte, el modelo DOS de CuO calculado por el B.K. Meyer y colaboradores no concuerda con el band gap obtenido y la energía de la función imaginaria, debido a que él realizó un estudio en materiales en bulto. H. Absike, et. al., 2017, al calcular la TDOS y las PDOS muestran concordancia con los resultados (ver **paneles c y d**) [70]. En el **panel d** se muestra la concordancia al calculado mediante CASTEP a través del funcional GGA-PBE (Aproximación de Gradiente Generalizado- Perdew Burke Ernzerhof) y el reportado por B. K. Meyer y colaboradores, 2012 [117].

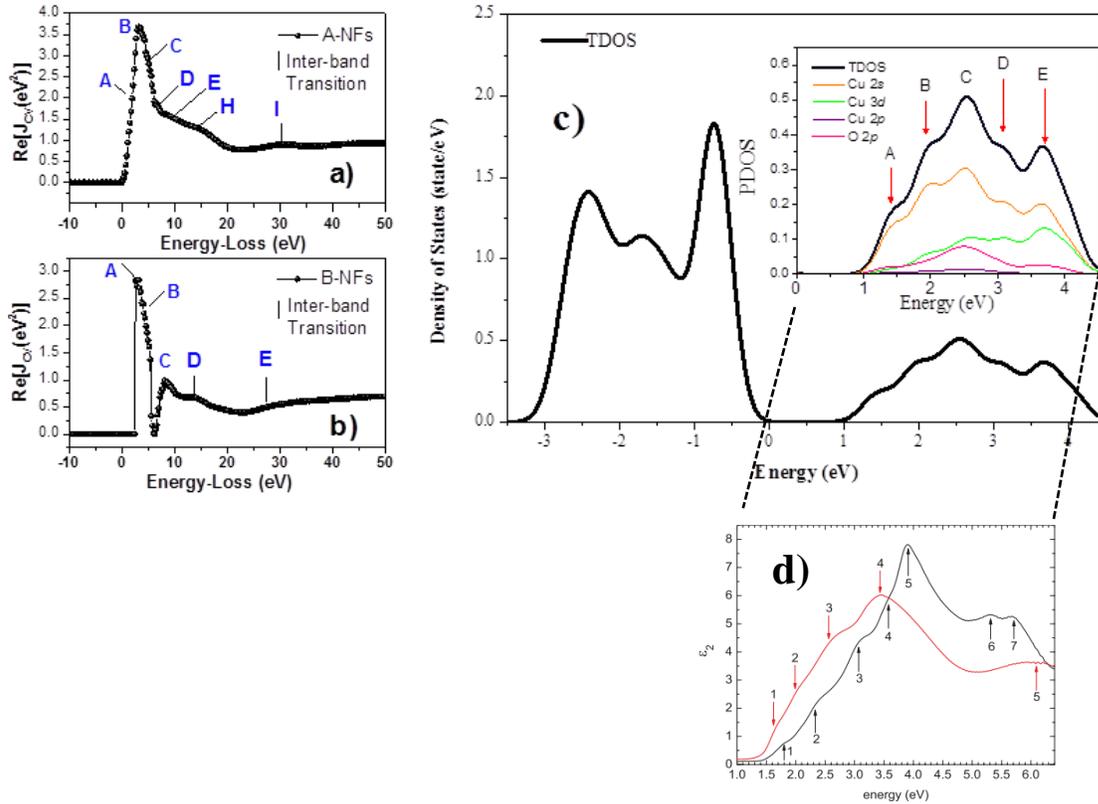


Figura 30. Los paneles a y b muestran la densidad conjunta de estados para las A-NFs y C-NFs, respectivamente. En el panel c se exhibe la DOS para CuO calculada mediante CASTEP, además se expone la región de BC con las transiciones interbandas. En el panel d se indica la región interbanda obtenida por B. K. Mayer, además señala los huecos obtenidos de dicho modelo [117].

3.1.6.1. Determinación del bandgap.

En la **Fig. 3.16** se comparan el ELF (Función de pérdida de energía) normalizado (línea de puntos negros) calculado mediante el logaritmo KKA (Análisis Kramers-Kronig) en el rango de 0-10 eV con los espectros VEELS empleando el método de diferencia (línea roja). Este método permite calcular la energía de inicio asociada al bandgap (óptico) en el ELF. La energía de banda prohibida E_g se determinó mediante el método de Rafferty y Brown, 1998 [118] como la intercepción de un ajuste polinomial $A + (E - E_g)^n$ (A es el nivel de fondo), en los gráficos se sugiere un E_g indirecto de 2.03 eV y 2.85 eV,

respectivamente. El E_g reportado por B. K. Meyer et al., 2012 es de 1.0 eV [117], el cual lo atribuimos a que trabajó con un material en bulto. El bandgap calculado y el obtenido en nuestros materiales sugiere que los valores del bandgap pueden estar asociados a los problemas de resonancia electrónica en el nivel Cu 3*d* y Cu 2*p* debido a su carácter nanométrico, que genera cambios en los orbitales, por este motivo la curva no fue del todo posible suavizarla (A. Herrera-Gomez et al., 2018, M. Piñon-Espitia et al, 2021) [78,87].

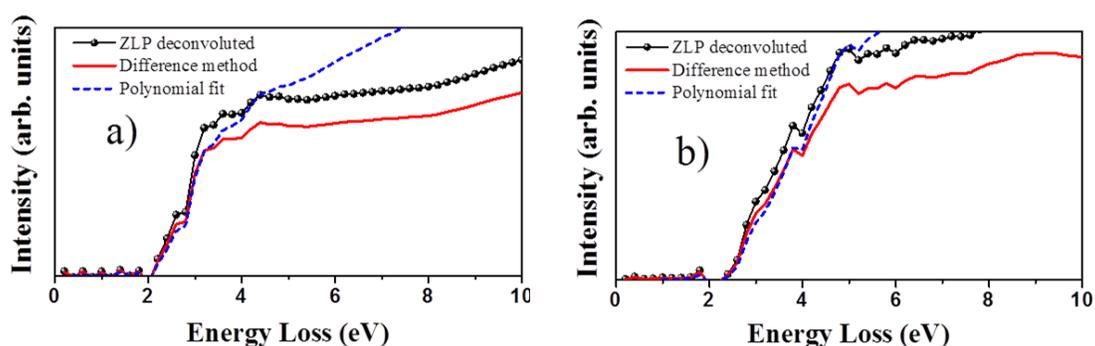


Figura 31. En los paneles **a-b**, se muestran las comparaciones de los espectros VEELS con ZLP deconvolucionado y el ajuste de estos con el método de diferencia. Además, la línea azul de puntos indica el ajuste polinomial para el E_g . a) corresponde a las A-NFs y b) son las C-NFs.

3.1.6.2. Determinación del bangap mediante UV-Vis.

De acuerdo al método Tauc los valores E_g mostrados en la **Fig. 3.17** corresponden a una transición directa para las A-NFs, C-NFs y la comercial.

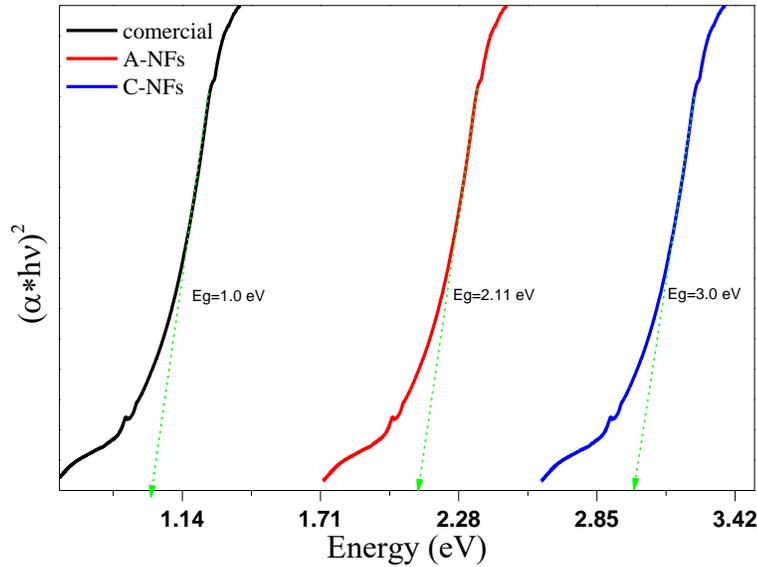


Figura 32. Análisis comparativo de E_g mediante UV-Vis para los materiales A-NFs, B-NFs y comercial.

Puede observarse el valor extrapolado para las A-NFs, C-NFs y la comercial (las líneas rectas al eje x) de $E_{fotón}$ a $\alpha = 0$ da energías de borde de absorción correspondientes a 1.0 eV, 2.11 eV y 3.0 eV, respectivamente. Estos dos valores son aparentemente mayores que el valor para el CuO comercial. El aumento de la brecha prohibida de las nanofibras sintetizadas es indicativo de los efectos de confinamiento cuántico derivados de las diminutas partículas. Otros autores han reportado valores similares de 2.05 eV y 2.47 eV, para el caso del óxido comercial tiene una transición de 1.2 eV, y el material dopado los valores oscilaron entre 2.3 eV, 2.5 eV, 2.20 eV con porcentajes similares del 2.0% a 10.0% de Mn [119–122].

Esta sección permite elucidar que el método diferencial para EELS (quitar la parte relativista) y UV-Vis permitieron calcular los valores de E_g , estos valores comparativos se muestran en la **Tabla X**.

Tabla X. Análisis comparativo de Eg mediante VEELS y UV-Vis.

Muestra	Técnica	
	VEELS (eV)	UV-Vis (eV)
A-NFs	2.03	2.11
B-NFs	2.85	3.0
Comercial	-	1.0

3.1.7. Propiedades Magnéticas

En la **Fig. 3.18** se muestra el comportamiento paramagnético mostrado por la susceptibilidad magnética de las A-NFs y C-NFs (**panel b**). R. N. Marianmmal, et. al., 2013, realizó un estudio con CuO y CuO dopado con Mn en nanoflakes, que sugiere el acoplamiento del Mn en el CuO crea una descompensación de los espines en la superficie (superparamagnetismo) y un comportamiento spin-glass, de manera que la fase antiferromagnética desaparece. De acuerdo con Zhao et. al., 2008, posibles acoplamientos pueden aparecer cuando el CuO es dopado con Mn, son: Cu-O-Cu-O-Mn-O-Cu-O-Cu, Mn-O-Mn, y Mn-O-Cu-O-Mn atribuidos a los comportamientos paramagnético o spin-glass, antiferromagnético, y ferromagnético, respectivamente [99]. De acuerdo con los niveles d del Mn se esperaba un reforzamiento en el aspecto magnético, sin embargo, el efecto antiferromagnético no se presentó, como en el caso de NPs mencionado por Zhao, et. al., 2008, renglones arriba.

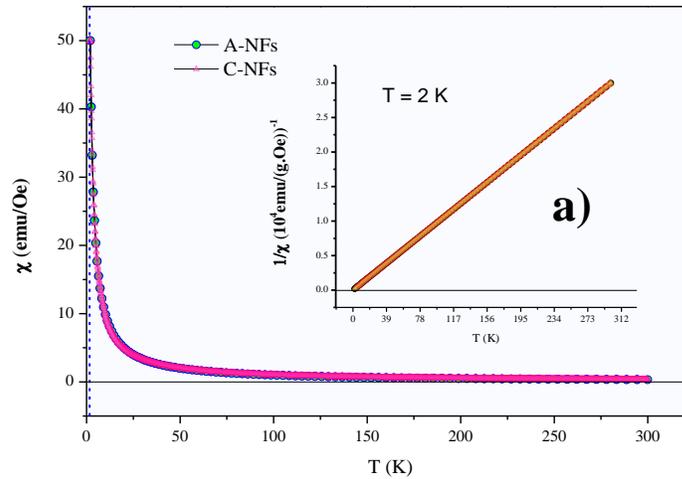


Figure 3.18. Susceptibilidad magnética de 2 K a 300 K, a) para NFs de CuO, puras y dopadas con Mn (2.5%).

La **Fig. 3.19 a)** y **b)** muestra los resultados de magnetización contra la temperatura (ZFC-FC)¹ de las A-NFs y C-NFs señalando las temperaturas de 58 K y 60 K, correspondientes a un comportamiento ferromagnético. Este comportamiento es observado también en los resultados de NPs en CuO y CuO dopado con Mn (nanowires) del autor D. Han, et al., 2016 [1] mostrado en la figura **c)**. Similar al de este trabajo, muestra una T de bloqueo mayor de 80 K lo cual se atribuye al diferente tamaño de grano y a un dopado mayor al de este trabajo.

Recordando que el CuO en bulto presenta dos fases antiferromagnéticas en 213K y 230 K (cita) que es notable que la misma en la **Fig. 3.19 a)** y **b)** no se observan dichas fases en ambos casos debido a la descompensación de espines en la superficie de las nanoestructuras [39]. La ausencia de estas fases también en el trabajo de G. Narsinga Rao, et al., 2005 y 2009 [1] en nanopartículas mostrado en la figura **d)**.

¹ ZFC (Zero Field Cool), FC (Field Cool), de 2K a 300 K.

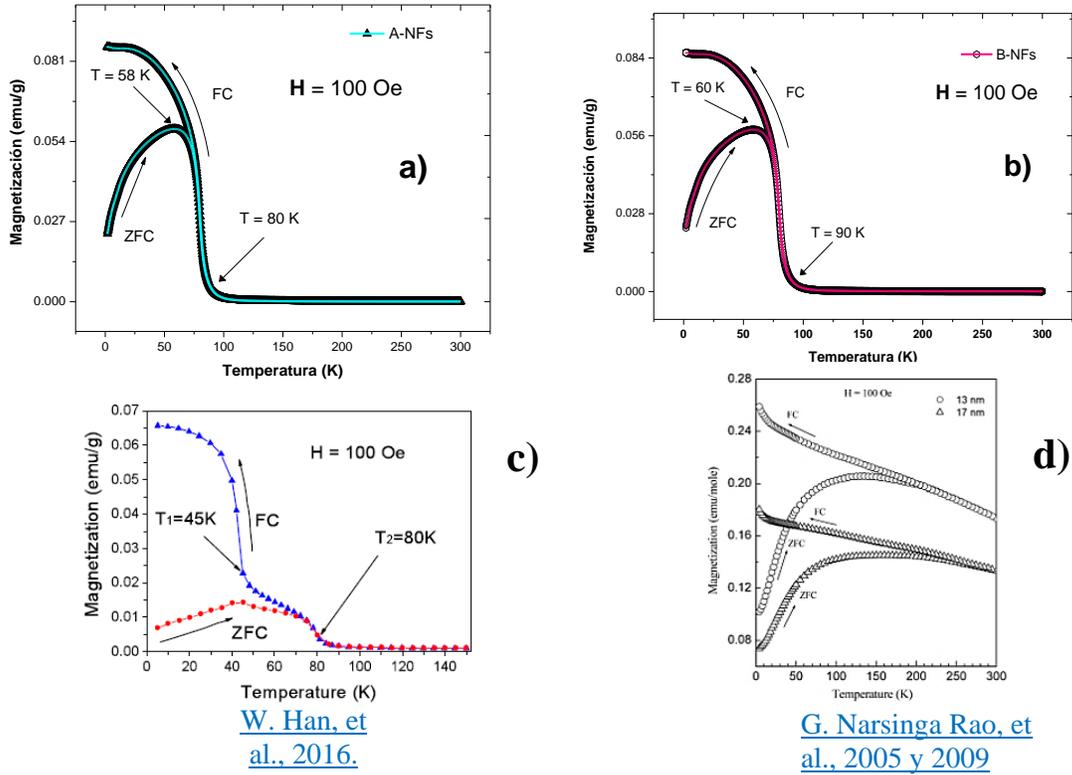


Figure 3.19. Variación de saturación magnética a 2 K y 300 K, para NFs de CuO, puro y dopado con Mn (2.5%), respectivamente.

En la **Fig. 3.20 a)** y **b)** se muestran los comportamientos magnéticos mediante los lazos de histéresis para las A-NFs y C-NFs a 300 K, los cuales resultaron ser ferromagnético y paramagnético, respectivamente.

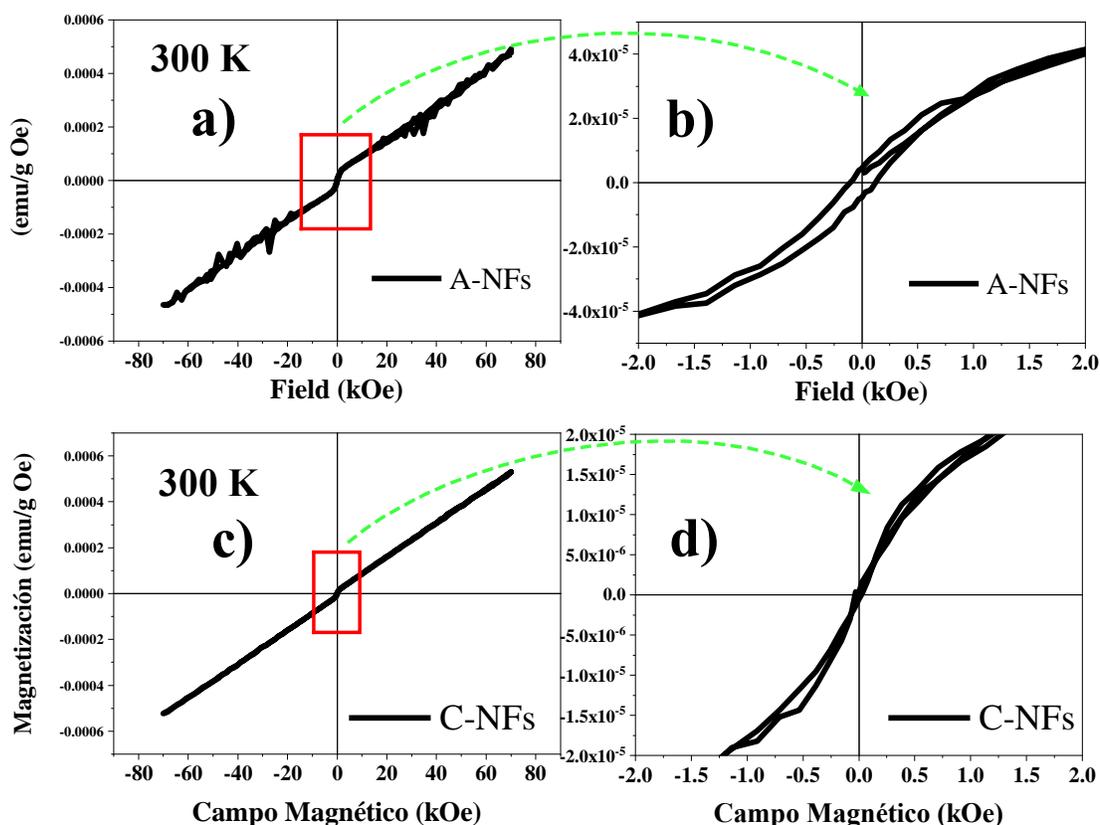


Figure 3.20. Análisis magnético para las A-NFs (**panel a**) y B-NFs (**panel c**) a 300 K. Los **paneles b**) y **d**) son la ampliación de los **paneles a** y **c**.

La **Tabla XII** muestra los valores magnéticos obtenidos para los materiales de CuO, puro y dopado al 3.0% con Mn. Los datos presentan ferromagnetismo débil en el material puro, y paramagnetismo en el material dopado. De acuerdo con el análisis teórico expuesto en el apartado **1.16** (ver **introducción**), el superintercambio y doble intercambio sugiere que el orbital Cu 3d⁹ se ve afectado debido a la elongación del enlace. La anisotropía magnética de los materiales sugiere que el tamaño de radio del Mn afecta la distribución en la coordinación química (en el análisis CTM4XAS, se observa una mayor energía de enlace, ver **sección 3.1.5.4**). los datos de variaciones de saturación magnética y coercitividad para los materiales sintetizados y las NPs de CuO de los autores R. A. Borzi,

Capítulo 3

et. al., 2001 y G. Narsinga Rao, et. al., 2005 [31,62] a T ambiente. Se observa que la coercitividad es mayor en las A-NFs a las reportadas por dichos autores. La diferencia se atribuye a las dimensiones nanométricas entre las nanoestructuras manejadas y a la diferencia de las geometrías entre las NFs y las NPs de estos autores mencionados. Por otra parte, las C-NFs presentan mayor remanencia respecto de las A-NFs, pero también menor en coercitividad.

Tabla XII. Datos de los parámetros magnéticos para las A-NFs y C-NFs a T ambiente.

Muestra	Ms (emu/g)	Hc (kOe)	Mr (emu/g)	S (Mr/Ms)	K₁ (erg/cc)	Ha (kOe)
A-NFs (0)	1.77	0.24	0.00125	0.0007	0.44389	0.5
C-NFs (0.03)	1.19	0.006	0.00425	0.00356	0.33576	0.5625
NOTA Ha, es la anisotropía de campo, $Ha = \frac{2K}{Ms}$ y S, Squares ratio						

Capítulo 4

4.1 Conclusiones.

Se encontraron las condiciones de síntesis para las nanofibras de CuO, puras y dopadas con Mn (1.0%, 2.5%, 5.0% y 10.0%), obteniendo tamaños promedios desde 22 nm hasta 70 nm, el análisis DRX y el refinamiento Rietveld confirmaron la fase tenorita tanto en las puras como en sus dopados. Además, estas muestras presentan carácter eléctrico covalente y características como la transferencia de carga en el enlace $O^{2-} - Cu^{2+} - O^{2-}$, los estados multivalentes del $Cu_xO(x=1+, 2+, 3+)$.

Del estudio de XPS aplicado a las muestras A-NFs y C-NFs, se encontró también una diferencia menor a 20.0 eV entre las ramas principales Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$, debido al cambio de coordinación química (O_h a D_{4h}) de acuerdo a la referencia N. Pauly, et al., 2014, como consecuencia del efecto Jahn-Teller [14,27,57]. Además, los espectros O 1s permitieron calcular las vacancias de oxígeno generadas en estos, encontradas en las mismas muestras a 533.17 eV, 532.22 eV. Estas energías son similares a las de A. S. H. Raj, et al., 2017 en NPs con 532.55 eV [79].

Los resultados obtenidos a través de EELS y UV-Vis para los band gap de A-NFs y B-NFs, fueron 2.03 eV y 2.85 eV, y 2.11 eV y 3.0 eV, respectivamente.

De acuerdo con el estudio de magnetización se observó que la muestra A mostró un comportamiento levemente superparamagnético y la C un comportamiento paramagnético, lo cual se atribuye a su tamaño nanométrico, y al dopaje. Además, la fase antiferromagnética que normalmente aparece en un material en bulto de CuO (II) a 232 K,

en estas muestras no está presente. Esto es atribuible al tamaño nanométrico, geometría de las partículas, vacancias de oxígeno, descompensación de cargas (Cu^{3+}) y ocurre también en otras nanoestructuras (W. Gao, et al., 2010, G. Narsinga Rao, et al., 2005; 2009) [1,18,31].

Referencias

5.1. Referencias

- [1] G. Narsinga Rao, Y.D. Yao, J.W. Chen, Evolution of size, morphology, and magnetic properties of CuO nanoparticles by thermal annealing, *J. Appl. Phys.* 105 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3120785>.
- [2] H. Qin, Z. Zhang, X. Liu, Y. Zhang, J. Hu, Room-temperature ferromagnetism in CuO sol-gel powders and films, *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 1994–1998. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.01.021>.
- [3] S. Bashir, J. Liu, Chapter 1 - Nanomaterials and Their Application, Elsevier Inc., TX, USA, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801528-5.00001-4>.
- [4] W.A. Sadia Khalid, Yaqoob Khan, Ejaz Ahmed, Saima Nawaz, N.R. Khalid, Chapter 16 - Transition metal sulfides for supercapacitors, *Micro Nano Technol.* (2021) 407–445. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821346-9.00020-1>.
- [5] W.W. Smeltzer, D.J. Young, *OXIDATION PROPERTIES OF TRANSITION METALS*, 10 (1975) 1975.
- [6] A. Sahai, N. Goswami, S.D. Kaushik, S. Tripathi, Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 974–983. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.09.005>.
- [7] F.I. K. Momma, VESTA 3 para visualización tridimensional de cristal, datos volumétricos y morfológicos., *Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/DOI:10.1107/S0021889811038970>.
- [8] F.R. Susana Gomez, Iñigo Urra, Rafael Valiente, Spectroscopic study of Cu²⁺ and Cu⁺ ions in high-transmission glass. Electronic structure and Cu²⁺/Cu⁺ concentrations, *Phys Condens Matter.* 22 (2010) 295505–295512. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/29/295505>.
- [9] S.G.-B. M. Martínez-Ripoll, *Cristaloquímica de los compuestos del cobre*, Real Acad. Ciencias Exactas, Física y Nat. Madrid. 65 (1971) 539–544.
- [10] J.A.A.-Z.H. Inés Sánchez de Molleván Sáinz, Origen de la simetría (monoclínica) del material Na₂CuF₄ y sus implicaciones, *Univ. Cantab. Fac. Ciencias.* (2019).
- [11] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Class. Texts. 2 (1984).
- [12] L.E. Orgel, Spectra of Transition-Metal Complexes, *Chem. Phys.* 23 (1955) 1004–1014. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1742182>.
- [13] C.K.J. Jannik Bjerrum, C. J. Ballhausen, Studies on Absorption Spectra, *Chem. Scand.* 8 (1954) 1275–1289.
- [14] J.M.D. Coey, Chapter 19 Magnetism of Dilute Oxides, Springer. 678 (2005) 185–198. https://doi.org/10.1007/11417255_12.
- [15] X. Li, S. Qi, F. Jiang, Z. Quan, X. Xu, Diluted magnetic oxides, *Sci. China Physics, Mech.*

Referencias

- Astron. 56 (2013) 111–123. <https://doi.org/10.1007/s11433-012-4966-4>.
- [16] S.G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y.W. Du, H.Y. Sung, S.T. Hung, C.Y. Wong, A.B. Pakhomov, Ferromagnetism in Mn-doped CuO, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3746–3748. <https://doi.org/10.1063/1.1623944>.
- [17] R. Bhardwaj, A. Bharti, J.P. Singh, K.H. Chae, N. Goyal, Influence of Cu doping on the local electronic and magnetic properties of ZnO nanostructures †, (2020). <https://doi.org/10.1039/d0na00499e>.
- [18] D. Gao, G. Yang, J. Li, J. Zhang, J. Zhang, D. Xue, Room-Temperature Ferromagnetism of Flowerlike CuO Nanostructures, (n.d.). <https://doi.org/10.1021/jp106015t>.
- [19] W. Wang, L. Zhang, S. Tong, X. Li, W. Song, Three-dimensional network films of electrospun copper oxide nanofibers for glucose determination, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2009) 708–714. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.08.013>.
- [20] Y.K. Jeong, G.M. Choi, Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 81–84. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00130-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00130-1).
- [21] H.J. Cho, T. Onozato, M. Wei, A. Sanchela, H. Ohta, Effects of vacuum annealing on the electron mobility of epitaxial La-doped BaSnO₃ films, *APL Mater.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5054154>.
- [22] C.L. Chang, T.C. Lee, T.J. Huang, High performance copper oxide cathodes for high temperature solid-oxide fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 311–317. <https://doi.org/10.1007/BF00242101>.
- [23] H. He, *Metal oxide semiconductors and conductors*, Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814930-0.00002-5>.
- [24] A. Gaurav, R. Beura, J.S. Kumar, P. Thangadurai, Study on the effect of copper ion doping in zinc oxide nanomaterials for photocatalytic applications, *Mater. Chem. Phys.* 230 (2019) 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.056>.
- [25] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature.* 442 (2006) 759–765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>.
- [26] A. Sawatzky, *Physical review letters*, 55 (1985).
- [27] K. Okada and A. Kotani, Multilet structure in Core-level XPS of High-Tc Material La₂CuO₄ and Related Cu - Compounds, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 52 (1990) 313–322. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(90\)85028-8](https://doi.org/10.1016/0368-2048(90)85028-8).
- [28] L.-B. Luo, X.-H. Wang, C. Xie, Z.-J. Li, R. Lu, X.-B. Yang, J. Lu, One-dimensional CuO nanowire: synthesis, electrical, and optoelectronic devices application, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 637. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-637>.
- [29] C. Künneth, R. Batra, G.A. Rossetti, R. Ramprasad, A. Kersch, Thermodynamics of phase stability and ferroelectricity from first principles, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00006-1>.

Referencias

- [30] U. Diebold, Chapter 11 The structure of TiO₂ surfaces, *Chem. Phys. Solid Surfaces*. 9 (2001) 443–484. [https://doi.org/10.1016/S1571-0785\(01\)80031-6](https://doi.org/10.1016/S1571-0785(01)80031-6).
- [31] G.N. Rao, Y.D. Yao, J.W. Chen, Superparamagnetic behavior of antiferromagnetic CuO nanoparticles, *IEEE Trans. Magn.* 41 (2005) 3409–3411. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.855214>.
- [32] B.D. (Bernard D. Cullity, C.D. (Chad D.. Graham, *Introduction to magnetic materials*, IEEE/Wiley, 2009.
- [33] N. Sharma, A. Gaur, R.K. Kotnala, Signature of weak ferroelectricity and ferromagnetism in Mn doped CuO nanostructures, *J. Magn. Magn. Mater.* 377 (2015) 183–189. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2014.10.055>.
- [34] L. Radjehi, A. Djelloul, M. Bououdina, R. Siab, W. Tebib, Structural and magnetic properties of copper oxide films deposited by DC magnetron reactive sputtering, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 124 (2018) 0. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2141-0>.
- [35] K. Schwarz, P. Blaha, Solid state calculations using WIEN2k, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 259–273. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00112-5).
- [36] O. Narayan, A.P. Young, Free energies in the presence of electric and magnetic fields, *Am. J. Phys.* 73 (2005) 293–298. <https://doi.org/10.1119/1.1819934>.
- [37] H.T.Y.M. Sofía Romero Vargas, Edilso Reguera Ruiz, Efecto de diversos recubrimientos sobre las propiedades magnéticas de partículas superparamagnéticas de Fe₃O₄, *Inst. Politécnico Nac. CINVESTAV.* (2011) 5–8.
- [38] A. Venkatanarayanan, 13 . 02 Review of Physical Principles of Sensing and Types of Sensing Materials, Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01302-9>.
- [39] J. Otero, Estudio del superparamagnetismo : nanomagnetismo en partículas Trabajo de la asignatura “ Introducción a la Ciencia de Autor : Javier Otero Márquez, University of Edinburgh, 2015. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1738.7362>.
- [40] S.A. Majetich, J.H. Scott, E.M. Kirkpatrick, K. Chowdary, K. Gallagher, M.E. McHenry, Magnetic nanoparticles and magnetocrystalline anisotropy, *Nanostructured Mater.* 9 (1997) 291–300. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)90069-6](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)90069-6).
- [41] R.K. Kotnala, J. Shah, *Ferrite Materials: Nano to Spintronics Regime*, Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63528-0.00004-8>.
- [42] S. Kumari, M.K. Manglam, L.K. Pradhan, L. Kumar, J.P. Borah, M. Kar, Modification in crystal structure of copper ferrite fiber by annealing and its hyperthermia application, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 127 (2021) 1–13. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04429-5>.
- [43] H. Wu, W. Pan, D. Lin, H. Li, Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications, *J. Adv. Ceram.* 1 (2012) 2–23. <https://doi.org/10.1007/s40145-012-0002-4>.
- [44] R. Sahay, J. Sundaramurthy, P. Suresh Kumar, V. Thavasi, S.G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as

Referencias

- blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.013>.
- [45] A. Bello, D. Dodoo-Arhin, K. Makgopa, M. Fabiane, N. Manyala, Surfactant Assisted Synthesis of Copper Oxide (CuO) Leaf-like Nanostructures for Electrochemical Applications, *Am. J. Mater. Sci.* 2014 (2014) 64–73. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20140402.03>.
- [46] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [47] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- [48] W.I.F. David, Powder Diffraction: Least-Squares and Beyond, *Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 109 (2004) 107–123. <https://doi.org/10.6028/jres.109.008>.
- [49] V. Petkova, T. Kaljuvee, Powder XRD microstructural analysis of thermally treated synthetic, 49 (2017) 59–70.
- [50] J.F. Cruz-Filho, T.M.S. Costa, M.S. Lima, L.J. Silva, R.S. Santos, L.S. Cavalcante, E. Longo, G.E. Luz, Effect of different synthesis methods on the morphology, optical behavior, and superior photocatalytic performances of Ag₃PO₄ sub-microcrystals using white-light-emitting diodes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 377 (2019) 14–25. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.03.031>.
- [51] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 79–83. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>.
- [52] J. Rodriguez, J. Fontcuberta, Quantitative analysis of a Fe₃O₄ + Li_xFe₃O₄ sample by the X-ray Rietveld method, 1987.
- [53] S.-J.J. A.M.Abdulwahab*, *Materials science, Mater. Sci. An Indian.* 13 (2015) 211–220. <https://doi.org/10.1177/00220345850640051201>.
- [54] UNIDAD QUERÉTARO Dependencia de la estructura de nanopelículas de HfO₂ con el procesamiento Tesis que presenta Pierre Giovanni Mani González Para obtener el Grado de Doctor en Ciencias En la Especialidad de Materiales Director de Tesis : Dr . Alberto Her, (2012).
- [55] O. Ceballos-Sanchez, Stabilité thermique de structures de type TiN / ZrO₂ / InGaAs, (2015) 115.
- [56] E. Stavitski, F.M.F. De Groot, Author’s personal copy The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges, *Micron.* 41 (2010) 687–694. <http://www.elsevier.com/copyright> (accessed October 11, 2017).
- [57] F.Y. N. Pauly, S. Tougaard, Determination of the Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu₂O and CuO, *Surf. Sci.* 620 (2014) 17–22.
- [58] H. Ikeno, F.M. F de Groot, E. Stavitski, I. Tanaka, Multiplet calculations of L_{2,3} x-ray absorption near-edge structures for 3d transition-metal compounds, *J. Phys. Condens.*

Referencias

- Matter. 21 (2009) 17. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/10/104208>.
- [59] F. Roth, A. König, J. Fink, B. Büchner, M. Knupfer, Electron energy-loss spectroscopy: A versatile tool for the investigations of plasmonic excitations, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 195 (2014) 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.05.007>.
- [60] A. Eljarrat, Optoelectronic Properties of InAlN / GaN Distributed Bragg Reflector Heterostructure Examined by Valence Electron Energy Loss Spectroscopy Microscopy Microanalysis Optoelectronic Properties of InAlN / GaN Distributed Bragg Reflector Heterostructure Exam, (2012). <https://doi.org/10.1017/S1431927612001328>.
- [61] S. Bedanta, O. Petravic, M. Aderholz, W. Kleemann, A sample holder design for high temperature measurements in superconducting quantum interference device magnetometers, *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2006267>.
- [62] R.A. Borzi, S.J. Stewart, R.C. Mercader, G. Punte, F. Garcia, Magnetic behavior of nanosized cupric oxide, *J. Magn. Magn. Mater.* 226–230 (2001) 1513–1515. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00943-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00943-4).
- [63] OriginLab Corporation, Origin(Pro), (2019).
- [64] M. Bravo Sanchez, J.A. Huerta-Ruelas, D. Cabrera-German, A. Herrera-Gomez, Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2p photoemission spectrum, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 253–260. <https://doi.org/10.1002/sia.6124>.
- [65] D. Cabrera-German, G. Gomez-Sosa, A. Herrera-Gomez, Accurate peak fitting and subsequent quantitative composition analysis of the spectrum of Co 2p obtained with Al K α radiation: I: cobalt spinel, *Surf. Interface Anal.* 48 (2016) 252–256. <https://doi.org/10.1002/sia.5933>.
- [66] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. Van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, M.T. Czyzyk, Electronic structure of Cu₂O and CuO, *Phys. Rev. B*. 38 (1988). <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.38.11322> (accessed November 14, 2017).
- [67] G. Herrera-Pérez, Complex dielectric function and opto-electronic characterization using VEELS for the lead-free BCZT electro-ceramic perovskite, *Micron*. 149 (2021) 103124–103130. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2021.103124>.
- [68] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Third Edit, Edmonton, AB, Canada, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9583-4>.
- [69] J. Park, M. Yang, Determination of complex dielectric functions at HfO₂ / Si interface by using STEM-VEELS, *Micron*. 40 (2009) 365–369. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2008.10.006>.
- [70] H. Absike, M. Hajji, H. Labrim, A. Abbassi, H. Ez-Zahraouy, Electronic, electrical and optical properties of Ag doped CuO through modified Becke-Johnson exchange potential, *Superlattices Microstruct.* 127 (2019) 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.12.038>.

Referencias

- [71] F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* 3 (1956) 307–435. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6).
- [72] V. V. Mesilov, V.R. Galakhov, A.F. Gubkin, E.A. Sherstobitova, G.S. Zakharova, M.A. Uimin, A.Y. Yermakov, K.O. Kvashnina, D.A. Smirnov, X-ray Diffraction and X-ray Spectroscopy Studies of Cobalt-Doped Anatase TiO₂:Co Nanopowders, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 24235–24244. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05873>.
- [73] J. Rodríguez, J. Fontcuberta, Quantitative analysis of a Fe₃O₄ + Li_xFe₃O₄ sample by the X-ray Rietveld method, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1001–1005. <https://doi.org/10.1007/BF01103542>.
- [74] E.A. Sanches, J.C. Soares, A.C. Mafud, E.G.R. Fernandes, F.L. Leite, Y.P. Mascarenhas, Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM, *J. Mol. Struct.* 1036 (2013) 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.09.084>.
- [75] X.G. Zheng, C.N. Xu, Y. Tomokiyo, E. Tanaka, H. Yamada, Y. Soejima, Observation of charge stripes in cupric oxide, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 5170–5173. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5170>.
- [76] S. Sarkar, P.K. Jana, B.K. Chaudhuri, H. Sakata, Copper (II) oxide as a giant dielectric material, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.2393001>.
- [77] M.B.-S. J. A. Torres - Ochoa, Diego Fernando Mulato - Gómez, Dagoberto Cabrera - Germàn, Detailed analysis of the photoemission spectra of copper films with coexistent Cu¹⁺, Cu²⁺ and Cu³⁺ oxidation states, in: S.M. de C. y T. de S. y M. A.C. (Ed.), *Detail. Anal. Photoemiss. Spectra Copp. Film. with Coexistent Cu¹⁺, Cu²⁺ Cu³⁺ Oxid. States*, Cd. Juárez, Chihuahua, Mèx., 2017: pp. 125–126.
- [78] M.T.O.-L. M. Piñon-Espitia, D. Lardizabal-Gutiérrez, M.L. Camacho-Ríos, G. Herrera-Pérez, Electronic structure comparison of Cu 2p and O 1s X-Ray photoelectron spectra for Cu x O nanofibers (x = 1 , 2 , i), *Mater. Chem. Phys.* 272 (2021) 124980–124987. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124981>.
- [79] A.S.A.R. and V. Biju, Nanostructured CuO: Facile synthesis, optical absorption and defect dependent electrical conductivity, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 68 (2017) 38–47. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.05.008>.
- [80] A.A. Bahgat, E.E. Shaisha, M.M. Saber, Study of microstructure and magnetic properties in copper oxide superconducting systems through AC magnetic susceptibility, *Phys. B Condens. Matter.* 399 (2007) 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.05.027>.
- [81] P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hüfner, C. Politis, R. Hoppe, H.P. Müller, The Cu valence in the high T_c superconductors and in monovalent, divalent and trivalent copper oxides determined from XPS core level spectroscopy, *Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter.* 67 (1987) 497–502. <https://doi.org/10.1007/BF01304119>.
- [82] A.G.A.S. G. van der Laan, C. Westra, C. Haans, Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides, *Phys. Rev. B* 23 (1981).

Referencias

- [83] S. Sarkar, P. Kumar Jana, B.K. Chaudhuri, H. Sakata, Copper (II) oxide as a giant dielectric material Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: Optical and electrical properties Copper & oxide as a giant dielectric material, *Cit. Appl. Phys. Lett. J. Appl. Phys. Appl. Phys. Lett. Appl. Phys. Lett. Nickel Oxide, Their Mix. Cryst. J. Appl. Phys.* 8911 (2006) 212905–2703. <https://doi.org/10.1063/1.2393001>.
- [84] V. Bisht, K.P. Rajeev, S. Banerjee, J. Fontcuberta, Anomalous magnetic behavior of CuO nanoparticles, *Solid State Commun.* 150 (2010) 884–887. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.01.048>.
- [85] P.S. Bagus, E.S. Ilton, C.J. Nelin, The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties, *Surf. Sci. Rep.* 68 (2013) 273–304. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2013.03.001>.
- [86] C.C. Chusuei, M.A. Brookshier, D.W. Goodman, Correlation of relative X-ray photoelectron spectroscopy shake-up intensity with CuO particle size, *Langmuir.* 15 (1999) 2806–2808. <https://doi.org/10.1021/la9815446>.
- [87] A. Herrera-Gomez, D. Cabrera-German, A.D. Dutoi, M. Vazquez-Lepe, S. Aguirre-Tostado, P. Pianetta, D. Nordlund, O. Cortazar-Martinez, A. Torres-Ochoa, O. Ceballos-Sanchez, L. Gomez-Muñoz, Intensity modulation of the Shirley background of the Cr 3p spectra with photon energies around the Cr 2p edge, *Surf. Interface Anal.* 50 (2018) 246–252. <https://doi.org/10.1002/sia.6364>.
- [88] P. Vinothkumar, C. Manoharan, B. Shanmugapriya, M. Bououdina, Effect of reaction time on structural, morphological, optical and photocatalytic properties of copper oxide (CuO) nanostructures, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 6249–6262. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00928-7>.
- [89] L.G.M. Herrera-Gomez, Alberto., Dagoberto Cabrera-German., Anthony D. Dutoi., Milton Vazquez Lepe., Servando Aguirre-Tostado., Piero Pianetta., Dennis Nordlund., Orlando Cortazar-Martinez., Alejandro Torres-Ochoa., Oscar Ceballos-Sanchez., Modulation of the intensity of the Shirley background of the Cr 3p spectra with photon energies around the Cr 2p edge, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* (2017).
- [90] D.R. Baer, M.H. Engelhard, G.E. Johnson, J. Laskin, J. Lai, K. Mueller, P. Munusamy, S. Thevuthasan, H. Wang, N. Washton, A. Elder, B.L. Baisch, A. Karakoti, S.V.N.T. Kuchibhatla, D. Moon, Surface characterization of nanomaterials and nanoparticles: Important needs and challenging opportunities., *J. Vac. Sci. Technol. A.* 31 (2013) 50820. <https://doi.org/10.1116/1.4818423>.
- [91] S. Tougaard, P. Sigmund, Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids, *Phys. Rev. B.* 25 (1982). <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.25.4452> (accessed October 27, 2017).
- [92] and A.R.G.-E. J. P. Espinós,*, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J. P. Holgado, and, Interface Effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts, *Phys. Chem. B.* 106 (27) (2002) 2691–6929.

Referencias

- [93] A. Herrera-Gomez, The Peak-Shirley Background (Shirley background in overlapping peaks), n.d.
- [94] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullane, K. Kalantar-Zadeh, Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 5247–5270. <https://doi.org/10.1039/c4tc00345d>.
- [95] M.B.K. et Al, Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices, *Phys. Status Solidi*. 249 (8) (2012) 1487–1509. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>.
- [96] J.F. Mitcheu, Roles of Oxygen Defects in Copper Oxide Superconductors, 7 (1994) 1–5.
- [97] M. Yaqub, M. Hussain, A. Hameed, M. Ashraf, H. Asghar, Q. Ain, M.M. Naseer, K. Mahmood, M.N. Tahir, Role of multivalent Cu, oxygen vacancies and CuO nanophase in the ferromagnetic properties of ZnO:Cu thin film, *RSC Adv*. 20 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1039/C6RA12827K>.
- [98] J. Zeng, J. Xu, S. Wang, P. Tao, W. Hua, Ferromagnetic behavior of copper oxide-nanowire-covered carbon fibre synthesized by thermal oxidation, *Mater. Charact.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.03.012>.
- [99] F. Zhao, H.M. Qiu, L.Q. Pan, H. Zhu, Y.P. Zhang, Z.G. Guo, J.H. Yin, X.D. Zhao, J.Q. Xiao, Ferromagnetism analysis of Mn-doped CuO thin films, *J. Phys. Condens. Matter*. 20 (2008) 425208–5. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/42/425208>.
- [100] Y. Hong, J. Chen, C. Huang, C. Chiu, Y. Huang, Single-crystalline CuO nanowires for resistive random access memory applications, 173103–173 (2015) 1–6.
- [101] L.M. Duque Sánchez, L. Rodriguez, M. López, ELECTROSPINNING: LA ERA DE LAS NANOFIBRAS, *Rev. Iberoam. Polímeros Vol. Iber. Polímeros*. 14 (2014) 10–27. <http://www.observatorioplastico.com/ficheros/articulos/143084719207085744.pdf> (accessed February 13, 2018).
- [102] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, *Reports Prog. Phys.* 12 (1949) 308. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/12/1/308>.
- [103] P.S. Bagus, C.J. Nelin, Y. Al-Salik, E.S. Ilton, H. Idriss, Multiplet splitting for the XPS of heavy elements: Dependence on oxidation state, *Surf. Sci.* 643 (2016) 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.06.002>.
- [104] A.G. Shard, A Straightforward Method For Interpreting XPS Data From Core–Shell Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 16806–16813. <https://doi.org/10.1021/jp305267d>.
- [105] A. G. Shard. et al, XPS topofactors: determining overlayer thickness on particles and fibres, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 541–548. <https://doi.org/10.1002/sia.3044>.
- [106] P.J. Cumpson, The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS, *Surf. Interface Anal.* 29 (2000) 403–406. [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200006\)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200006)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8).

Referencias

- [107] F.J. Arregui, *Sensors based on nanostructured materials*, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77753-5>.
- [108] Johann Toudert and Rosalía Serna, Interband transitions in semi-metals , semiconductors , and topological insulators : a new driving force for plasmonics and nanophotonics [Invited], *Opt. Mater. Express*. 7 (2017) 2299–2325. <https://doi.org/https://doi.org/10.1364/OME.7.002299>.
- [109] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of Metal Clusters*, Springer. 25 (1995). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>.
- [110] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer. 30 (2007) 65–88. <https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1>.
- [111] P.B. D. B. M. P. Fischer, C. Schmidt, E. Sakat, J. Stock, A. Samarelli, J. Frigerio, M. Ortolani, D. J. Paul, G. Isella, A. Leitenstorfer, Optical Activation of germanium plasmonic antennas in the mid-infrared, *Phys. Rev. Lett.* 117(4) (2016) 047401. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.047401>.
- [112] Michael B. Ross and George C. Schatz, Aluminium and indium plasmonic nanoantennas in the ultraviolet, *Phys. Chem. C*. 118(23) (2014) 12506–12514. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp503323u>.
- [113] A.P.A. J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots, *Nat. Mater.* 10(5) (2011) 361–366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/nmat3004>.
- [114] M.G. S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager, of Cdse, *Phys. Rev. B*. 34 (1986) 2458–2469. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.2458>.
- [115] Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, Y.P. Chen, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich, J.F. Pierson, Electronic structures of Cu_2O , Cu_4O_3 , and CuO : A joint experimental and theoretical study, *Phys. Rev. B*. 94 (2016) 245418. <https://doi.org/https://org.doi/10.1103/PhysRevB.94.245418>.
- [116] D. Tahir, S. Tougaard, Electronic and optical properties of Cu , CuO and Cu_2O studied by electron spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter*. 24 (2012). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/17/175002>.
- [117] C.R. B. K. Meyer*, 1, A. Polity1, D. Reppin1, M. Becker1, P. Hering1, P. J. Klar1, Th. Sander1, S.S. J. Benz1, M. Eickhoff1, C. Heiliger1, M. Heinemann1, J. Blaßing2, A. Krost2, and C.R. C. Müller4, Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices, *Basic Solid State Phys.* 249 (2012) 1487–1509.
- [118] B. Rafferty, L.M. Brown, Direct and indirect transitions in the region of the band gap using electron-energy-loss spectroscopy, 58 (1998) 326–337.
- [119] T.H.T. and V.T. Nguyen, *Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review*, Hindawi. 2014 (2014) 1–14.
- [120] H.-M. Xiao, L.-P. Zhu, X.-M. Liu, S.-Y. Fu, Anomalous ferromagnetic behavior of CuO

Referencias

- nanorods synthesized via hydrothermal method, *Solid State Commun.* 141 (2007) 431–435. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.12.005>.
- [121] M. Iqbal, A.A. Thebo, A.H. Shah, A. Iqbal, K.H. Thebo, S. Phulpoto, M.A. Mohsin, Influence of Mn-doping on the photocatalytic and solar cell efficiency of CuO nanowires, *Inorg. Chem. Commun.* 76 (2017) 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.11.023>.
- [122] Y. Gülen, F. Bayansal, B.S. -ahin, H.C. -etinkara, H. Güder, CERAMICS INTERNATIONAL Fabrication and characterization of Mn-doped CuO thin films by the SILAR method, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6475–6480. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.077>.